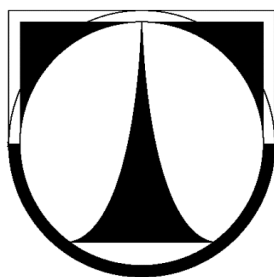


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2011

JITKA KOPRNICKÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Obor: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Katedra textilní chemie

ANORGANICKO-ORGANICKÉ VRSTVY NA TEXTILNÍCH SUBSTRÁTECH

APPLICATION OF INORGANIC-ORGANIC COATINGS ONTO THE TEXTILE SUBSTRATES

Jitka Koprnická

KTC-627

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Andrea Chládová

Rozsah práce:

Počet stran: 67

Počet obrázků: 43

Počet tabulek: 6

Počet příloh: 0

Zadání diplomky

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne 13. května 2011

Jitka Koprnická

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla především poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení při její tvorbě a také zároveň Ing. Andree Chládové za cenné rady a odborné připomínky k práci. Dále děkuji Ing. Janě Müllerové, Ph.D. a Ing. Janě Grabmüllerové za pomoc při realizaci experimentů. Poděkování patří i mé rodině a především příteli za podporu při studiu a při psaní diplomové práce.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá testováním vlastností anorganicko-organických hybridních vrstev připravených metodou sol-gel na textilní polyamidové materiály.

Teoretická část se věnuje výrobě, vlastnostem a využití polyamidů a popisu metody sol-gel. Pozornost je zaměřena zejména na přípravu anorganicko-organických vrstev touto metodou a jejich aplikaci v textilním průmyslu.

V experimentální části je uveden popis nanášení vrstev metodou sol-gel na polyamidovou tkaninu. Povrch těchto upravených materiálů byl nasnímán a vyhodnocen pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Dále byly studovány změny vlastností textilie s hybridní vrstvou jako například smáčivost, třecí vlastnosti a tuhost textilie.

V závěru je uvedeno shrnutí a zhodnocení dosažených výsledků.

Klíčová slova: metoda sol-gel, anorganicko-organické vrstvy, polyamidová tkanina

Annotation

This diploma thesis is studying properties of hybrid inorganic-organic coatings applied by the sol-gel method on polyamide-based textile materials.

The theoretical part contains a brief introduction to the production process of polyamide fibres, their properties and applications. Further, the sol-gel method is described and a special focus on preparation of hybrid coatings is done. Finally, practical applications of materials prepared via sol-gel method are discussed.

The experimental part describes procedures, that were performed to apply hybrid coatings on polyamide wool. Surface of such a modified material was studied using scanning electron microscopy and the other properties, like wettability, friction and stiffness were evaluated.

The thesis concludes with an assessment of achieved results.

Keywords: sol-gel method, inorganic-organic coatings, nylon wool.

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	3
2.1	Polyamidová vlákna	3
2.2	Metoda sol-gel	6
2.2.1	Historie metody	6
2.2.2	Základní pojmy	7
2.2.3	Specifikace metody	10
2.2.4	Obecný postup přípravy vrstev metodou sol-gel	12
2.2.5	Nanášení vrstev na substrát	14
2.2.6	Anorganicko-organické materiály	17
2.2.7	Využití vrstev v textilu	20
2.3	Použité metody	23
2.3.1	Rastrovací elektronová mikroskopie	23
2.3.2	Stanovení tuhosti v ohybu	24
2.3.3	Stanovení odolnosti proti oděru	25
2.3.4	Infračervená spektroskopie	26
2.3.5	Stanovení prodyšnosti	28
2.3.6	Stanovení kontaktního úhlu	29

3 Experimentální část	32
3.1 Cíl experimentů	32
3.2 Použité materiály	32
3.2.1 Specifikace chemikálií, barviv a materiálů	32
3.2.2 Předůprava vzorků	35
3.3 Příprava anorganicko-organických vrstev	35
3.3.1 Příprava solů	35
3.3.2 Příprava vrstev na textilní materiál	36
3.4 Stanovení mechanických vlastností textilií	37
3.4.1 Měření tuhosti v ohybu	37
3.4.2 Měření odolnosti proti oděru	38
3.5 Měření prodyšnosti	39
3.6 Měření kontaktního úhlu	39
3.7 Příprava vrstev s barvivou	40
3.8 Chemická odolnost	41
4 Výsledky a diskuze	42
4.1 Anorganicko-organické vrstvy na bázi TEOS	42
4.2 Rastrovací elektronová mikroskopie	43
4.3 Mechanické vlastnosti textilií s nanesenými vrstvami	47
4.3.1 Tuhost v ohybu	47
4.3.2 Odolnost proti oděru	50
4.4 Prodyšnost	55
4.5 Kontaktní úhel	55
4.6 Měření barevnosti	56
4.7 Chemická odolnost PA tkaniny	60
5 Závěr	61

Seznam obrázků

2.1	Základní strukturní jednotka polyamidu PA 6	3
2.2	Základní strukturní jednotka polyamidu PA 6.6	4
2.3	Schématické vyjádření struktury solu, gelu a xerogelu	9
2.4	Schéma technologie sol-gel	11
2.5	Příprava materiálů metodou sol-gel vycházejících z alkoxidů	13
2.6	Nanášení vrstev technikou dip-coating	14
2.7	Nanášení vrstev technikou spin-coating	15
2.8	Tvorba vrstvy technikou flow-coating	16
2.9	Tvorba vrstvy metodou capillary-coating	17
2.10	Tvorba vrstvy metodou sítotisku	17
2.11	Blokové schéma ORMOCER	21
2.12	Měření tuhosti v ohybu na přístroji TH 5	26
2.13	Kontaktní úhel smáčení	29
2.14	Surface Energy Evalution System	31
3.1	Plátňová vazba	33
3.2	Chemická struktura barviv	34
4.1	IR spektroskopie sol-gelu na PA 6	42
4.2	Vzorek PA tkaniny bez nanesené vrstvy	44
4.3	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 1% vrstvou solu	44

4.4	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 5% vrstvou solu	45
4.5	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 10% vrstvou solu	45
4.6	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 20% vrstvou solu	46
4.7	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 40% vrstvou solu	46
4.8	Vzorek PA tkaniny s nanesenou 50% vrstvou solu	47
4.9	Tuhost v ohybu - osnova	49
4.10	Tuhost v ohybu - útek	49
4.11	Změna hmotnosti v závislosti na otáčkách	50
4.13	SEM snímek odírané PA tkaniny bez nanesené vrstvy	51
4.14	SEM snímek odírané PA tkaniny - 1% sol	52
4.15	SEM snímek odírané PA tkaniny - 5% sol	52
4.16	SEM snímek odírané PA tkaniny - 10% sol	53
4.17	SEM snímek odírané PA tkaniny - 20% sol	53
4.18	SEM snímek odírané PA tkaniny - 40% sol	54
4.19	SEM snímek odírané PA tkaniny - 50% sol	54
4.20	SEM snímek prodyšnost	55
4.21	Závislost prodyšnosti na koncentraci sol-gelu	56
4.22	SEE System - snímek měření	57
4.23	Závislost kontaktního úhlu na čase a koncentraci	58
4.24	Závislost K/S hodnot na koncentraci	58
4.25	Závislost K/S hodnot na vlnové délce	59
4.26	Barevnost pro různé koncentrace sol-gelu	59
4.27	Chemická odolnost PA 6	60

Seznam tabulek

3.1 Složení roztoků	36
3.2 Složení barvicí lázně	40
3.3 Charakteristika přístroje DataColor Microflash 200	40
4.1 Přiřazení pásů v IR spektrech vrstev na bázi TEOS	43
4.2 Měření ohybového momentu PA tkaniny	48
4.3 Závislost kontaktního úhlu na koncentraci	57

Seznam zkratek a symbolů

TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
ORMOCER	ORganically MOdified CERamics
ORMOSIL	ORganically MOdified SILica
DCM	Dichlormethan G.R.
PA tkanina	Polyamidová tkanina
EGBE	2-butyloxyethanol (ethylen glykol monobutyl ether)
SEM	Scanning Electron Microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie
IR	Infračervené záření
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
KHT	Katedra Hodnocení Textilíí
KMT	Katedra Textilních Materiálů
t_g	Teplota skelného přechodu [°C]
λ	Vlnová délka [nm]
θ	Kontaktní úhel [°]
γ_{ls}	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze [mN.m ⁻¹]
γ_{sg}	Povrchové napětí na rozhraní pevné a plynné fáze [mN.m ⁻¹]
γ_{lg}	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze [mN.m ⁻¹]
F	Síla [N]
M_o	Ohybový moment [mN.cm]

Kapitola 1

Úvod

Na užité vlastnosti textilních materiálů jsou v současné době kladeny stále větší požadavky a to jak od běžných spotřebitelů, tak i z oblasti průmyslových aplikací. Jedním z nejdůležitějších způsobů zlepšování užitečných vlastností textilií jsou povrchové úpravy, neboť právě povrch textilie přichází do styku s působením vnějších nepříznivých podmínek jako první.

Mezi progresivní směry výzkumu v oblasti povrchových úprav textilií patří nanášení vrstev na textilní substrát *metodou sol-gel*. Tato metoda dovoluje přípravu zcela nových typů hybridních anorganicko-organických polymerů ve formě vrstev. Tenké vrstvy oxidu křemičitého jsou známy svými vynikajícími vlastnostmi, jako jsou například tvrdost, odolnost proti opotřebení, chemická odolnost a také výborné optické a dielektrické vlastnosti, pro které jsou rozsáhle používány jako funkční a ochranné vrstvy na různé druhy materiálů. Nicméně tyto čistě anorganické vrstvy jsou obecně křehké a k jejich dokonalému zhutnění jsou zapotřebí poměrně vysoké teploty. Oproti tomu mají organické polymerní materiály dobrou elasticitu, houževnatost, tvárnost a nízkou hustotu. Anorganicko-organické hybridní materiály, obvykle známé jako ORMOSIL nebo ORMOCER, mohou dosáhnout vlastností,

které čistě anorganický nebo čistě organický materiál nemůže poskytnout.

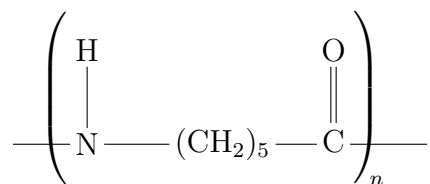
Cílem této diplomové práce je jednak řešit problematiku nanášení anorganicko-organických hybridních vrstev (metodou sol-gel), čemuž je věnována teoretická část, jednak popis a vyhodnocení experimentů, kde je pozornost zaměřena na sledování změn vlastností polyamidu PA 6 s hybridní vrstvou (sol na bázi tetraethoxysilanu). Konkrétně se jedná o vyhodnocení oděru, smáčivosti, tuhosti, chemické odolnosti a měření barevnosti pro různé koncentrace solu a srovnání výše uvedených vlastností s polyamidem bez povrchové úpravy.

Kapitola 2

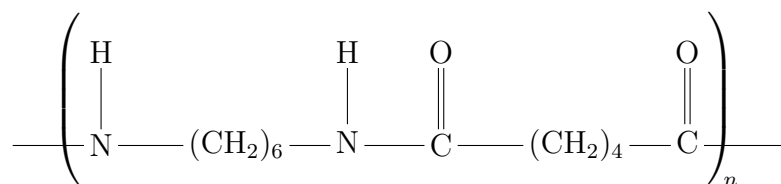
Teoretická část

2.1 Polyamidová vlákna

Polyamidová vlákna se řadí mezi jedny z nejdůležitějších syntetických vláken. Mezi nejvýznamnější zástupce řadíme polyamid PA 6 a PA 6.6 (viz obrázek 2.1 a 2.2). Svou chemickou podstatou se blíží vlně a v jejich řetězcích se pravidelně opakují funkční amidové skupiny. Průměrný polymerační stupeň pro PA 6 je 100–200 a pro PA 6.6 50–100 [1]. Polyamid 6 byl objeven roku 1938 Paulem Schlackem z německé firmy I.G. Farben, v Čechách je znám především pod obchodním názvem SILON.



Obrázek 2.1: Základní strukturní jednotka polyamidu PA 6.



Obrázek 2.2: Základní strukturní jednotka polyamidu PA 6.6.

Vlastnosti

Polyamidy se vyznačují velkou pružností a mají vysokou pevnost v tahu a v oděru. Poměrně nepatrné přijímání vlhkosti způsobuje, že výrobky z polyamidu se nesrážejí, za mokra ztrácejí relativně málo pevnosti a rychle schnou. Polyamid přijímá téměř všechny druhy textilních barviv [3]. Nevýhodou je malá odolnost proti vlivům světla a povětrnosti (žloutnutí) a snadné nabíjení statickou elektřinou. Každé vyprání zvyšuje trvanlivost tkanin nebo pletenin z polyamidu. Časté praní se doporučuje zejména u polyamidu 6 (silon, perlon, grilon). Teplota při žehlení nesmí u výrobků z čistého polyamidu přesáhnout 120 °C. Polyamidy jsou značně odolné k většině chemikálií, mohou být však degradovány silnými kyselinami např. kyselina mravenčí, zásadami a alkoholy [1, 2].

Využití

Polyamid se využívá především k výrobě dámských punčoch, podlahovin a sportovního oblečení. Široké uplatnění mají polyamidová vlákna v technickém sektoru (dopravní pásy, lana, sítě, filtry, chirurgické nitě). Ve směsích s jinými materiály se polyamid často používá pro zvýšení pevnosti zatěžovaných míst (špičky a paty bavlněných ponožek) [1, 2].

Dále se používá pro výrobu na omak příjemných a pohodlných potahových látek, uplatnění má také v nábytkářském a automobilovém průmyslu. Z polyamidu jsou vyráběny náslapné vrstvy kobereců, textilií, extrémně odolné

ochranné oděvy, kombinézy pro piloty tryskových letadel, průmyslové elektroizolace a oděruodolné izolace. Stále dokonalejší polyamidová vlákna jsou dnes spojována s kvalitou, pohodlím, funkčností a designem, což byly dříve vlastnosti přisuzované pouze přírodním vláknům [1, 2].

Polyamid PA 6.6 má široké uplatnění jako konstrukční termoplast i jako materiál pro výrobu vláken a fólií.

Výroba

Polyamidy můžeme vyrábět dvěma základními způsoby:

1. polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin - touto metodou se vyrábí PA 6.6 známý pod obchodním názvem NYLON (konkrétně se jedná o polykondenzaci hexamethyldiaminu a kyseliny adipové);
2. adiční polymerizací laktámů - touto metodou se vyrábí PA 6 známý pod českým obchodním názvem SILON (výroba z ϵ -kaprolaktamu).

Hlavní surovinou pro výrobu je FENOL (cyklohexanol, cyklohexanon, cyklohexanonoxim a pak Beckmanův přesmyk na kaprolaktam). Polymerace probíhá ohřevem směsi kaprolaktamu a H_2O na 220-240 °C v inertní atmosféře.

Zvlákňování

Proces zvlákňování probíhá v šesti fázích [1]:

1. tavení při 270 °C bez přístupu vzduchu;
2. protlačování tryskami a odtahování 800-1000 m/min (chladicí šachta);
3. dloužení - důsledkem je růst orientace a krystalinity o 20 % - lze provést dvěma způsoby:

- (a) za studena - deformace 180–350 %, vzniká krček;
 - (b) za tepla (homogenní dloužení) - deformace 300–600 %
4. stabilizace (voda 95 °C) - částečná relaxace, praní oligomerů;
 5. předfixace (190 °C, vzduch);
 6. aviváž (nános, preparace).

2.2 Metoda sol-gel

2.2.1 Historie metody

Nejstarší zmínka o metodě sol-gel pochází z první poloviny 19. století, kdy došlo k výrobě silikagelu. V letech 1824 a 1845 byla popsána syntéza chloridu křemičitého a syntéza tetraethoxysilanu (TEOS). První patent na přípravu oxidových vrstev touto metodou pochází z roku 1939.

V šedesátých letech minulého století se výzkum v oblasti sol-gel věnoval přípravě vrstev oxidů křemičitého a titaničitého, které byly již v sedmdesátých letech průmyslově využívány při výrobě reflexních vrstev na plochých sklech (firma Schott Mainz, Německo).

Od konce sedmdesátých let nastal prudký nárůst zájmu o metodu sol-gel. Vedle sklářského a keramického průmyslu jsou materiály připravené metodou sol-gel ve formě vrstev, vláken, monolitických materiálů a prášků využívány i v optice, mikroelektronice, vojenství, letectví a dalších oborech [4].

2.2.2 Základní pojmy

Disperzní soustava

Disperzní soustava je směs alespoň dvou složek. Nejběžnějšími disperzními soustavami jsou roztoky, ve kterých složku, která je ve směsi v přebytku, nazýváme rozpouštědlo (disperzní prostředí) a ostatní složky rozpuštěné látky (disperzní podíl) [4, 12].

Pravý roztok

V pravém roztoku jsou částice disperzního prostředí (rozpuštěné ve formě molekul) a disperzního podílu (rozpuštěné látky ve formě molekul nebo iontů) prostoupeny na molekulární úrovni. Velikost jednotlivých částic v pravém roztoku je většinou pod 1 nm. Právě roztoky jsou termodynamicky stabilní systémy a neexistují v nich mezifázové rozhraní (homogenní soustavy) [4, 12].

Koloidní roztok

Koloidní roztok je stanoven velikostí částic v disperzním podílu 1 nm a větší. Horní hranice velikosti částic v koloidním roztoku je v rozmezí 300 až 500 nm. Pokud jsou částice disperzního podílu větší, mluvíme již o hrubých disperzích. V koloidních soustavách jsou ve většině případů částice disperzního podílu tvořeny nepravidelnými shluky (asociáty, aglomeráty) základních stavebních částic, mezi nimiž se uplatňují významné soudržné síly [4].

Koloidní roztok se od pravého roztoku liší řadou vlastností, z nichž jsou nejvýznamnější rozptyl světla, schopnost vylučování disperzního podílu jako sraženiny působením vnějších vlivů případně sedimentace disperzního podílu. Intenzita těchto jevů silně vzrůstá s velikostí částic disperzního podílu a jeho koncentrací.

Koloidní roztok můžeme připravit buď dispergací částic disperzního podílu (míchání, třepání) v disperzním prostředí nebo částice mohou vznikat chemickými nebo fyzikálními procesy přímo v roztoku.

Koloidní částice mohou mít velmi rozdílný charakter. Podle struktury částice disperzního podílu rozlišujeme na koloidy fázové, molekulové (makromolekuly) a micelární (shluky částic, které mají civilní charakter, tj. mají část hydrofilní a hydrofobní). Při aplikaci metody sol-gel se jedná vždy o koloidy molekulární. Z hlediska jejich vzniku a růstu je lze velmi jednoduše rozdělit na dvě skupiny: polymerní a partikulární částice a jim odpovídající soly. Partikulární částice (ve formě přibližně kulových částic a shluků tvořených trojrozměrnými makromolekulami) po svém rychlém vzniku dále rostou spojováním kulovitých částic, až dojde k propojení všech částic za vzniku trojrozměrné sítě a gelu [9].

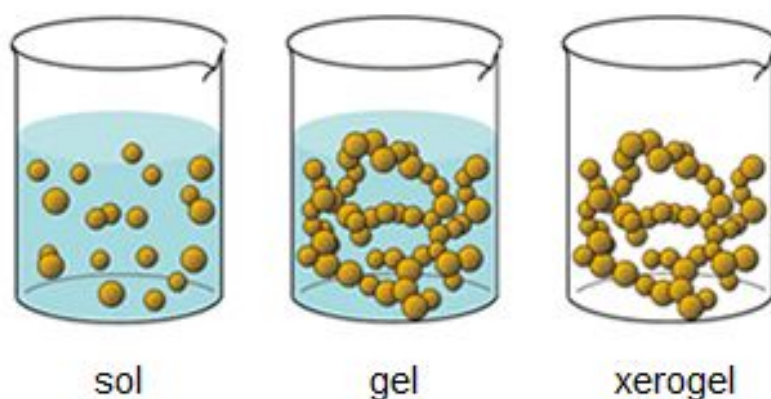
Sol

Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu stovek nm, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi. V typickém vodném sol-procesu je prekursor podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly.

Sol je nepříliš koncentrovaný koloidní roztok, za daných podmínek relativně stabilní. Pro dlouhodobější použití je nutná stabilizace roztoku. Stabilizace elektrické dvojvrstvy a solvatace povrchů je základní podmínka pro omezení kontaktu koloidních částic mezi sebou. Hodně však závisí na konkrétních podmínkách solu, jak se stabilizace projeví. Zejména ji ovlivňuje přítomnost iontů (H_3O^+ , OH^-), pH prostředí, přítomnost povrchově aktivních látek (ovlivňují povrchové napětí rozpouštědla). Bez stabilizace dojde k rychlému vzniku gelu [4].

Gel

Mezi částicemi disperzního podílu dochází v závislosti na změně podmínek nebo i samovolně k vzájemným interakcím, jejichž důsledkem je prostorové propojení. Tento proces se nazývá gelace (želatinace) a projevuje se růstem viskozity, až sol prakticky ztuhne. Přestože se jedná o soustavu s kapalným disperzním prostředím, má některé vlastnosti charakteristické pro látky tuhé (tvar, pružnost). Výsledný produkt se nazývá gel a jeho struktura je tvořena prostorovou vysoce porézní sítí, v jejíž pórech je rozpouštědlo. Charakteristickou vlastností většiny gelů je schopnost se opakovaně obnovit po rozpuštění získané struktury. Tento jev se nazývá tixotropie. U gelů připravených metodou sol-gel se však tento jev nevyskytuje a v případě mechanického porušení zesítené struktury dochází k nenávratným změnám [4].



Obrázek 2.3: Schématické vyjádření struktury solu, gelu a xerogelu [8].

Xerogel

Jestliže gelu odstraníme opatrným odpařením všechno rozpouštědlo, struktura gelu se zpevní a v pórech bude místo rozpouštědla vzduch. Výsledný tuhý materiál se nazývá xerogel a vyznačuje se vysoce porézní strukturou a

velkým měrným povrchem. Velikost pórů i měrný povrch závisí na podmínkách přípravy. Nejznámějším xerogelem je silikagel, připravený gelací solu vodního skla [4].

Alkoxidy

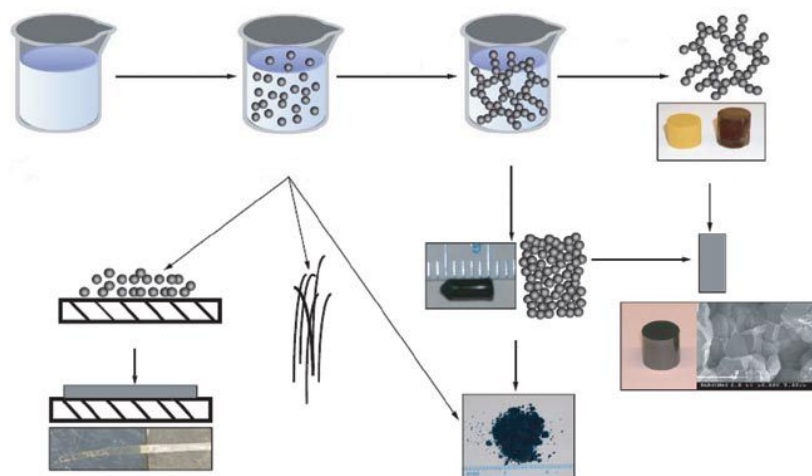
Nejdůležitějšími výchozími surovinami pro přípravu speciálních materiálů; metodou sol-gel jsou alkoxidy. Tyto sloučeniny na pomezí organické a anorganické chemie jsou odvozeny od alkoholů náhradou slabě kyselého vodíku ve skupině $C - O - H$ atomem kovu (Si , Ti , Al , Zr , Na) nebo i nekovu (B , P). Struktury molekul nejběžněji používaných alkoxidů jsou tetraethoxysilan a tetraisopropyl titanátu. Pro metodu sol-gel je právě vazba $C - O -$ (Si , Ti , Al , P) velmi důležitá, protože její hydrolýzou začínají reakce vedoucí k tvorbě solu.

Alkoxidy jsou poměrně teplotně stabilní kapalné nebo pevné látky, které lze většinou i destilovat, sublimovat, ale velmi snadno reagují i se stopami vody, přičemž dochází k jejich rozkladu. Proto je nutné při práci s nimi zabránit i přístupu vzdušné vlhkosti. V bezvodých organických rozpouštědlech (alkoholech) je většina alkoxidů poměrně dobře rozpustná na pravé roztoky. Tím je zajištěna homogenizace surovin ve vícekomponentních směsích na molekulární úrovni [4].

2.2.3 Specifikace metody

Pod pojmem *metoda sol-gel* se rozumí skupina postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě pravého roztoku, jejich převod na *sol* a následně na *gel* při zachování jejich homogenity [4, 5] - viz obrázek 2.4.

Po odpaření rozpouštědla (přechodu na xerogel) je produkt tepelným



Obrázek 2.4: Schéma technologie sol-gel [7].

zpracováním převeden na konečný skelný, skelně krystalický nebo čistě krystalický materiál. Proti klasickým postupům přípravy skla a keramiky jsou teploty konečného tepelného zpracování potřebné ke zhutnění hluboko pod 1000 °C [5, 15].

Metoda sol-gel je typicky chemickou metodou přípravy speciálních nekovových materiálů, která má širokou použitelnost v materiálovém inženýrství. Její význam se neustále zvyšuje, protože relativně jednoduchým postupem - bez nutnosti velmi nákladných zařízení - lze připravovat širokou škálu různých materiálů [4, 5].

Metoda sol-gel také dovoluje připravit řadu materiálů, které nelze prakticky jinými metodami připravit – jako jsou anorganicko-organické materiály typu ORMOCER, nanokompozity, atd. [5].

Nejrozšířenější aplikací metody sol-gel je příprava tenkých vrstev velmi rozdílného chemického složení modifikujících fyzikální a chemické vlastnosti různých substrátů [5, 6]. V současné době je výzkum a aplikace nanokompozitů a jiných nových typů materiálů v centru celosvětového zájmu materiá-

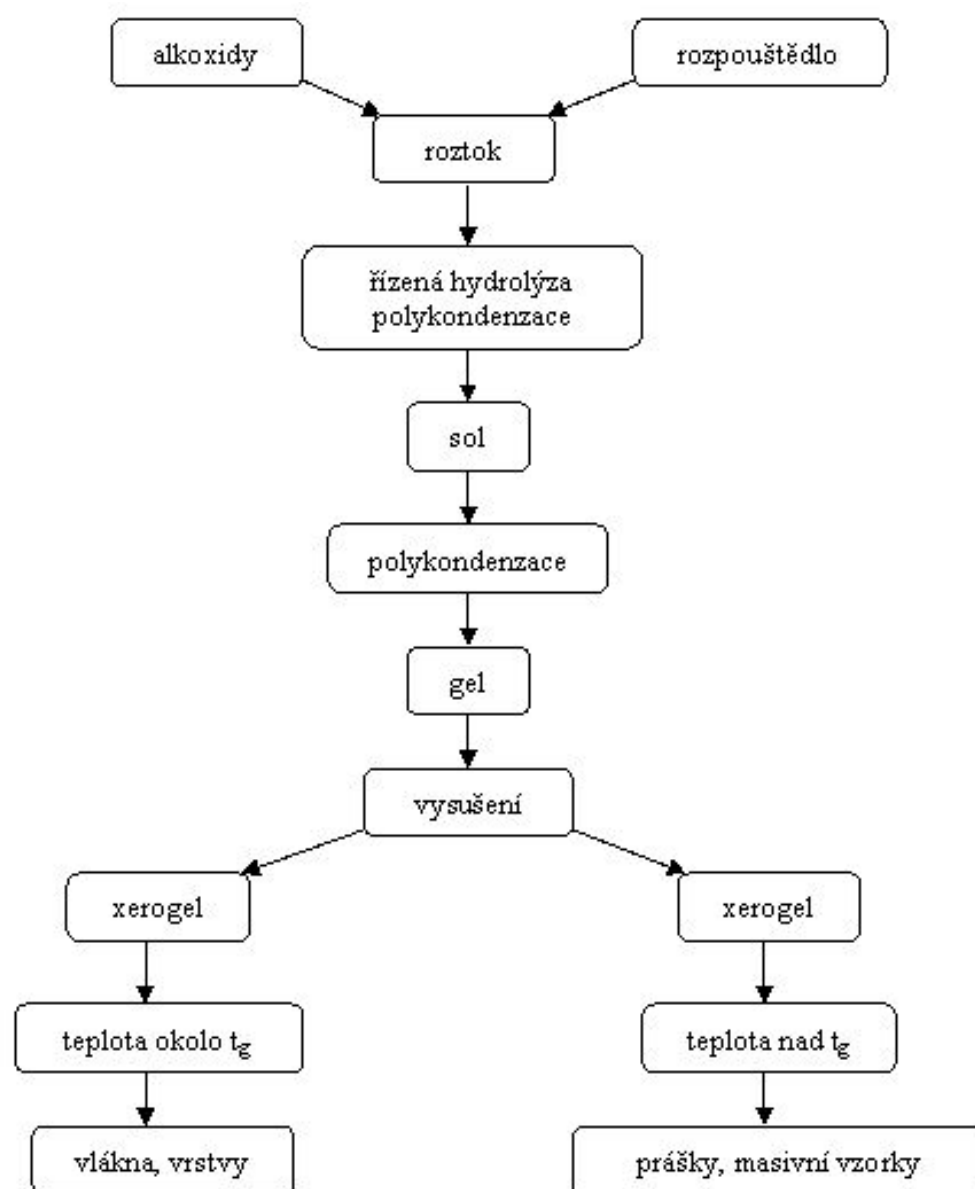
lového výzkumu [4].

2.2.4 Obecný postup přípravy vrstev metodou sol-gel

Podle výchozích surovin můžeme postupy přípravy metodou sol-gel rozdělit do dvou skupin. V první skupině jsou postupy vycházející z alkoxidů a v druhé skupině ze stabilizovaných vodných solů oxidů, například ze solu oxidu křemičitého [5, 6]. Obě skupiny se liší jak výchozími surovinami, tak i probíhajícími reakcemi [5]. Z hlediska přípravy speciálních vrstev je však použitelný pouze postup vycházející z alkoxidů s kyselou katalýzou hydrolýzy a polykondenzace [4, 5]. Obecné schéma přípravy tímto postupem je uvedeno na obrázku 2.5.

Prvním krokem přípravy je rozpuštění alkoxidů požadovaných prvků v bezvodém organickém rozpouštědle (většinou alkoholu) za vzniku pravého roztoku. Přidáním vypočítaného množství vody a katalyzátoru (kyseliny) je řízenou hydrolýzou a současně probíhající polykondenzací připraven sol. Pokud mají být výslednou formou vrstvy, je sol nanesen v tenké vrstvě na substrát (například namočením) a převeden na gel dokončením polykondenzace částečným odpařením rozpouštědla a působením vlhkosti z okolí. Po úplném odpaření rozpouštědla je vzniklý xerogel převeden tepelným zpracováním při relativně nízkých teplotách na výsledný produkt. Minimální teploty potřebné k fixaci anorganických vrstev v porézní formě na substrátech jsou kolem 180 °C, což vydrží pouze některé plasty a textilie. Například pro polypropylen jsou tyto teploty příliš vysoké [4].

Možnou cestou je použití anorganicko-organických materiálů typu ORMOCER, ve kterých může být zhutnění dokončeno i chemickou polymerací vhodných organických reaktivních skupin, UV zářením nebo katalyzátorem. V těchto případech může být potřebná teplota i nižší než 100 °C [4].

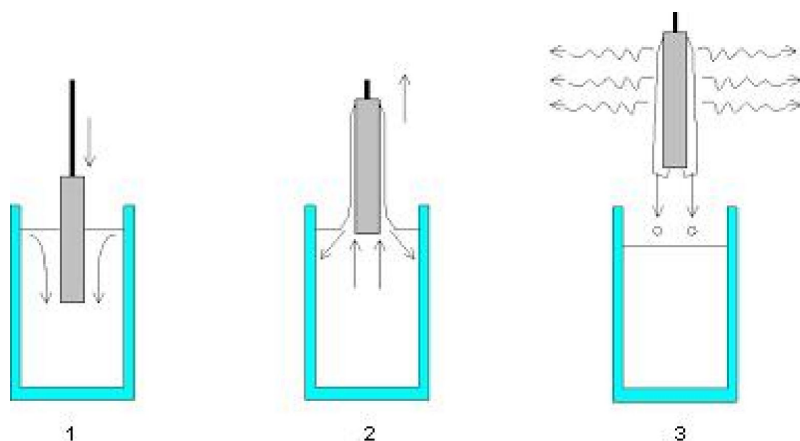


Obrázek 2.5: Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel vycházejících z al-koxidů [4].

2.2.5 Nanášení vrstev na substrát

Pro nanášení vrstev na substrát dnes existuje široká škála metod. Mezi nejrozšířenější z nich patří technika dip-coating (vytahování) a spin-coating (odstředování). Dalšími mohou být například spray-coating, flow-coating, capillary-coating nebo roll-coating [16].

První dvě zmiňované techniky jsou nejpoužívanější. Lze jimi potahovat skleněné, keramické, ale i plastové nebo kovové materiály. Uplatňují se například i v optice nebo elektronice [4].



Obrázek 2.6: Metoda nanášení vrstev technikou dip-coating [11].

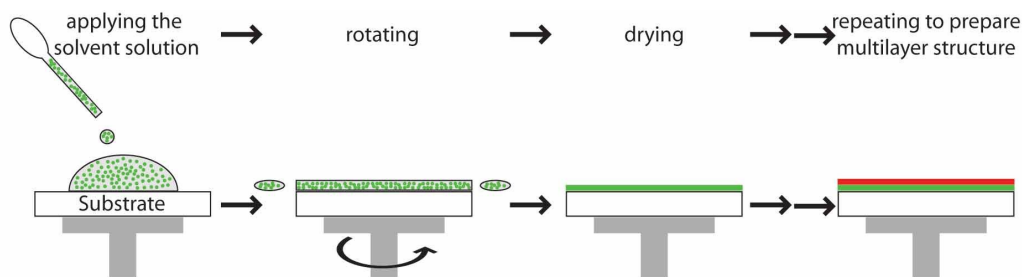
Technika dip-coating

Technika dip-coating je proces, ve kterém je substrát nejprve ponořen do solu a poté z něho vytahován konstantní rychlostí za dané teploty a daných atmosférických podmínek, viz obrázek 2.6. Tato technika byla poprvé použita pro nanášení vrstev metodou sol-gel již v 70. letech a bylo jí věnováno mnoho pozornosti. Dnes patří tato technika k nejrozšířenějším [4].

Potahování se skládá ze tří kroků (viz obrázek 2.6):

1. ponoření substrátu do solu,
2. vytažení,
3. dokončení hydrolýzy a odpařování rozpouštědla z povrchu [4].

Ihned po nanesení vrstvy nebo vytažení vlákna dochází k postupnému odpaření rozpouštědla, reakci s vlhkostí z okolního prostředí a přechodu solu na tuhý gel. Tento gel však obsahuje vedle složek budoucího materiálu i vázané organické zbytky a velké množství hydroxylových skupin a je vysoce porézní. Vznik gelu při přípravě vrstev nebo vláken je velmi rychlý [5].



Obrázek 2.7: Metoda nanášení vrstev technikou spin-coating [10].

Technika spin-coating

Technika spin-coating je proces, při kterém rotuje substrát kolem vlastní osy, která by měla být kolmá na nanášenou plochu. Tato technika byla vyvinuta pro skla pro mikroelektroniku nebo pro skla s rotační symetrií, např. optické čočky [4, 10].

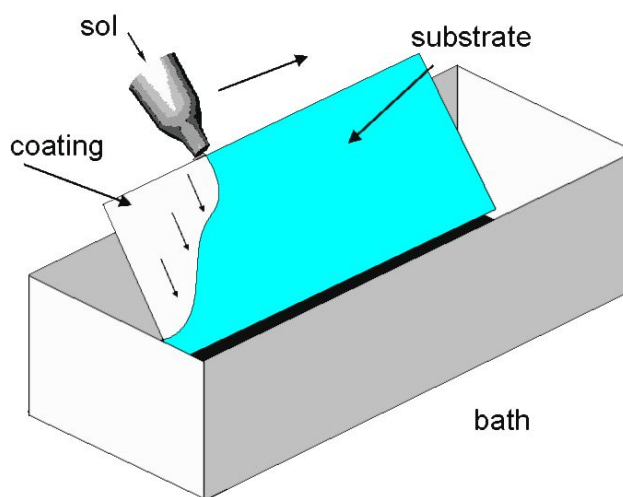
Technika spin-coating má 4 kroky:

1. nanesení,
2. radiální tok solu,

3. úlet přebytečných kapek,
4. hydrolýza a odpařování rozpouštědla [4, 10].

Technika flow-coating

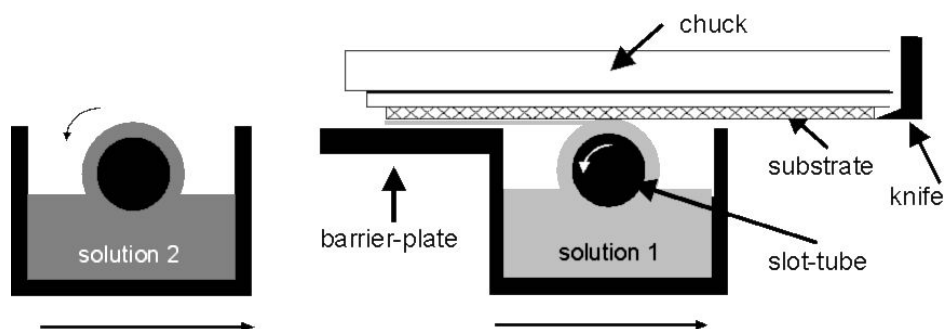
Při technice flow-coating (nalévání) je na substrát souvisle nanášen roztok, který pokrývá celý jeho povrch (viz obrázek 2.8). V současnosti se tato technika používá pro nanášení vrstev z polykarbonátu na automobilová skla a pro modifikaci vlastností plochých skel. Výhodou této techniky je nanášení vrstev i na zakřivené povrchy a možnost nanášení vrstev na velké plochy [4, 10].



Obrázek 2.8: Tvorba vrstvy technikou flow-coating [10].

Technika capillary-coating

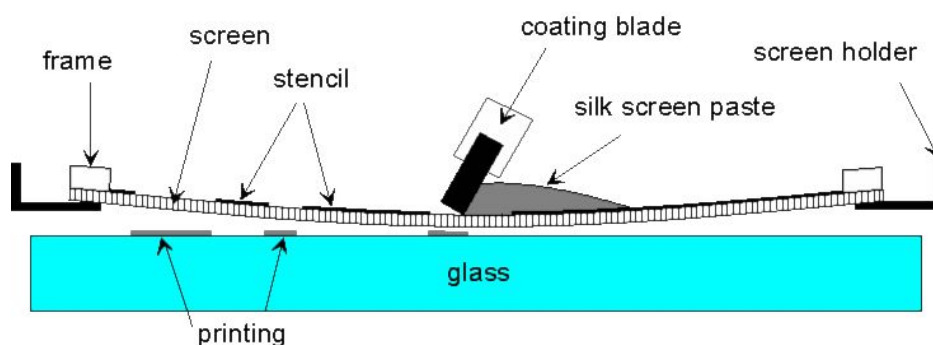
Při technice capillary-coating je sol nanášen na substrát z povrchu rotujícího pórovitého válce, na kterém samovolně ulpívá (viz obrázek 2.9). Tímto způsobem jsou vyráběna dielektrická zrcadla a to potažením několika různými vrstvami [4, 10].



Obrázek 2.9: Tvorba vrstvy metodou capillary-coating [10].

Technika sítotisku

Technika sítotisku je v průmyslu velmi používaná. Materiál na bázi hybridního anorganicko-organického polymeru se pomocí sítotisku nanese na sklo. Poté je sušen tepelně nebo UV zářením a následně tepelně zpracován - viz obrázek 2.10. Tímto způsobem se potahují například automobilová či dekorativní skla nebo skleněná dvířka sporáků [4, 10].



Obrázek 2.10: Tvorba vrstvy metodou sítotisku [10].

2.2.6 Anorganicko-organické materiály

Metodou sol-gel můžeme připravovat i anorganicko-organické materiály, pro jejichž přípravu se používají speciální postupy. Těmto materiálům říkáme

těž hybridní materiály, můžeme je rozdělit do dvou skupin podle charakteru vazeb mezi anorganickou a organickou částí [4, 19].

Hybridní materiály rozdělujeme všeobecně do dvou tříd:

1. hybridy, které se skládají z organických molekul, oligomerů nebo polymerů s nízkou molekulární vahou uložené v anorganické matici a které jsou drženy slabou vodíkovou vazbou nebo van der Waalsovými silami;
2. hybridy, ve kterých jsou organické a anorganické složky fyzicky zachyceny v anorganické matici.

Hybridy druhé třídy mohou být považovány za velké molekuly, které spojují organické a anorganické složky chemickými vazbami [19].

Do prvního typu anorganicko-organických materiálů mohou být zabudovány například organická barviva, ale také biologické látky (antigeny, enzymy) nebo i buňky [4]. U většiny případů je vazba mezi anorganickou a organickou částí materiálu realizována kovalentní vazbou $Si - C$ a z hlediska fázového se v tomto případě nejedná o kompozity, ale o hybridní anorganicko-organické polymery tvořící jednu velkou makromolekulu [4].

Řada těchto materiálů je již patentována a jsou známy pod různými názvy podle jejich výrobců, například ORMOCER (ORganically MODified CERamic) nebo ORMOSIL (ORganically MODified SILica) [4]. Věnuje se jim značná pozornost jako nové třídě materiálů díky jejich výjimečným vlastnostem, které vycházejí z kombinace organického polymeru a anorganického materiálu.

Cílem hybridních materiálů je dosáhnout takových vlastností, kterých čistě organický nebo čistě anorganický materiál nemůže dosáhnout. Všeobecně lze konstatovat, že organické polymerní komponenty mají dobrou houževnatost, elasticitu, tvárnost a nízkou hustotu, oproti tomu anorganické ma-

teriály jsou tvrdé, tepelně stabilní a tuhé. Spojením mohou tyto komponenty vytvořit hybridní materiály, které dobře drží jak na kovových, tak na polymerních substrátech, jsou chemicky stabilní a mají dobrou odolnost proti abrazi. Tyto vlastnosti činí uvedené materiály velmi atraktivními jako vrstvy pro různé použití, například pro automobilový průmysl, obličejové ochranné štíty či letadlové kryty pilotního prostoru [4].

Prekursory používané pro přípravu anorganicko-organických materiálů mohou být rozděleny následovně [17, 18]:

- I. typ:** formování anorganických silikátových sítí, založených na $Si—O—Si$ vazbách (organicky nemodifikované Si alkoxidy, například TEOS nebo TMOS);
- II. typ:** formování anorganických oxidických sítí, jiných než jen s vazbami $Si—O—Si$ (heterometal alkoxidy, například alkoxidy hliníku, titanu, zirkonia, cínu apod.);
- III. typ:** modifikování anorganických sítí organickými (nereaktivními) funkčními členy (alkylalkoxysilany s nereaktivními organickými skupinami, např. methyl, fenyl apod.);
- IV. typ:** utváření sekundárních organických sítí (organicky modifikované Si alkoxidy s reaktivními skupinami, například methakryl, vinyl nebo epoxy skupinami).

Různé vstupní suroviny vnášejí do materiálu skupiny atomů, které modifikují vlastnosti výsledného anorganicko-organického materiálu. Základními surovinami pro přípravu jsou alkoxidy křemíku a alkylalkoxysilany, které tvoří anorganickou polymerní síť a zajišťují tvrdost, teplotní stabilitu a nízkou teplotní roztavnost výsledného materiálu. Vlastnosti anorganické sítě

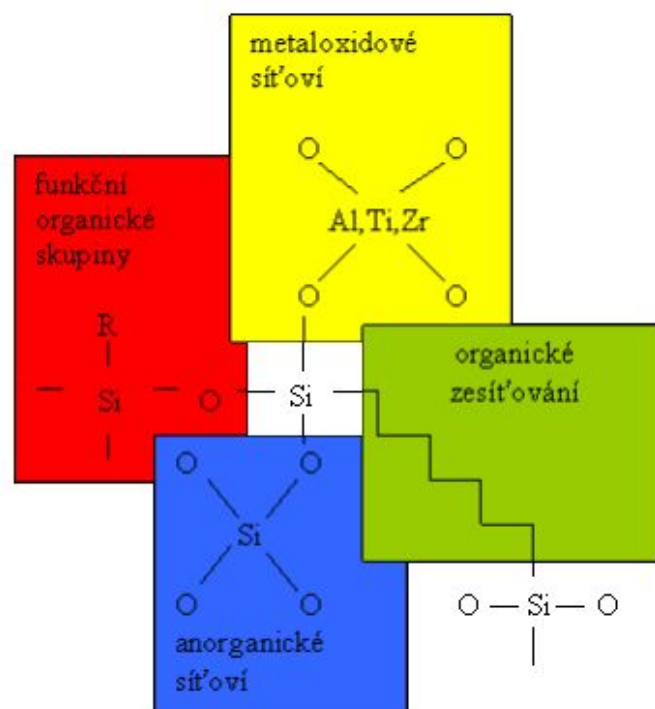
jsou modifikovány atomy titanu, hliníku a zirkonia, které jsou vnášeny ve formě alkoxidů a zvyšují tvrdost a index lomu výsledného materiálu 2.11 [4].

2.2.7 Využití vrstev v textilu

Nanášením hybridních vrstev na modifikované povrchy se docílí nových vlastností chemických vláken a plošných vlastností povrchu. Základními vlastnostmi jsou transparentnost, chemická stabilita a tvrdost, tyto vlastnosti mohou být dále modifikovány, například byly připraveny látky odpuzující špínu. Samočisticí účinek se vytváří vlivem působení UV záření a kyslíku, kdy dochází k oxidaci organických sloučenin na povrchu na plynné produkty. Rychlost reakce roste přímo úměrně s aktivní plochou povrchu vrstvy. Nešpinivost podporuje také nízká povrchová energie [20].

Hybridní vrstvy můžeme dále využívat pro textilní barvení. Využitím metody sol-gel se zlepšila stálost na světle i odolnost v praní barvených textilií. Zlepšení stálosti na světle je dosaženo začleněním barviva do anorganické polymerní struktury nebo přidávkem nepatrného množství epoxysilanu nebo fluorsilanu. Barvení metodou sol-gel je možné dvěma způsoby. První je předúprava materiálu a následné barvení, druhým způsobem je nanesení na již vybarvený materiál [21]. Barvením metodou sol-gel se dosahuje jednotné barvící technologie pro různé druhy vláken, barviva použitá pro barvení mohou mít menší molekulovou hmotnost než při běžném barvení a také se dají použít barviva méně stálá na světle [21].

Další využití metody sol-gel je výroba vláken ze sloučenin s vysokým obsahem těžkovatelných oxidů kovů. Tyto oxidy vykazují extrémní odolnost a proto také vlákna vyrobená z těchto solů mají podobné vlastnosti. Nejsnadněji se vlákna vyrábějí z SiO_2 nebo Al_2O_3 , z ostatních oxidů je vý-



Vliv strukturních elementů na výsledné vlastnosti				
				tvrdost, pružnost, hustota, porozita
				tepelná roztažnost
				polarita, hydrofilie, hydrofobie
				index lomu, disperze
				barierový účinek
				senzorické (plyny, ionty)

Obrázek 2.11: Blokové schéma strukturních elementů hybridních anorganicko-organických polymerů ORMOCER. Strukturní elementy, jejichž základem je křemík s kyslíkem a funkční skupiny R, určují výsledné vlastnosti (R = akryl-, vinyl-, epoxy- aj.) [4].

roba komplikovaná. Vlákna se vyrábějí pomocí elektrostatického zvlákňování nebo klasickým způsobem výroby vláken ze solu. Po vytažení vláken následuje jejich sušení, dloužení a stabilizace při teplotě 500 až 800 °C [20]. Dutá, mechanicky stabilní vlákna z nanoporézního ORMOCERu s řízenými vlastnostmi mají schopnost propouštět plyny a umožňují separaci plynného dusíku a vodíku [20].

Metodou sol-gel se dají připravit trojrozměrné struktury bez pórovitosti nebo s variabilní pórovitostí. To poskytne textilnímu materiálu v kompozitu ochranu proti chemikáliím a bakteriím. Textilní materiál s nanosenou vrstvou se využívá ve farmacii a v medicíně, kde vrstva slouží jako ochrana organických vláken vůči degradaci způsobené okolním prostředím. Stále větší technologický význam získávají textilní konstrukční kompozity, kde dvoj a trojrozměrné textilie slouží jako výztuha vrstev [22].

Vlněné textilie se využívají převážně pro sportovní oblečení a vojenské účely. Nyní se použití vlněných materiálů díky anorganicko-organickým vrstvám rozšiřuje i do dalších (nejen textilních) oborů. Způsob úpravy materiálů metodou sol-gel nabízí možnost připravit širokou škálu textilií s určitými vlastnostmi. Nanesením vrstev na textilní materiál dochází ke spojení vlastností vrstev s vlastnostmi polymerů. Vrstvy lze připravit jako souvislé nebo jako izolované ostrůvky. Byl popsán vývoj hybridních vrstev s ohledem na fyzikální a chemické vlastnosti vlny. Vrstvy mohou sloužit jako platforma pro řešení některých omezení, vyplývajících z vlastností vlny, čímž vznikne nový rozsah možností konečných produktů. Použitím hladkých hydrofobních a oleofobních vrstev a vrstev s nanostrukturovanými (nanodrsnými) povrchy byla dosažena vysoká nešpinivost a došlo ke snížení smáčení povrchu [22].

Díky polysiloxanové anorganicko-organické vrstvě se dosáhlo velmi výkonného nesmáčivého ošetření vlny. Nanostrukturální drsností povrchu vrstev

dojde k vytvoření superhydrofobního efektu, aniž by se zaváděl do chemické struktury fluor. Kombinací mikrodrsnosti povrchu vlny a drsnosti vytvořené vrstvou, dochází ke snížení smáčivosti vlněného materiálu. Tímto systémem úprav bylo dosaženo toho, že na povrchu materiálu je špína, bakterie, výtrusy a další nečistota velmi slabě vázána a může být snadno odstraněna vodou [22].

Přilnavost vrstev k povrchu a odolnost při praní a chemickém čištění je velmi důležitým rysem úpravy. Pro udržení superhydrofobního efektu během denního používání a praní byly vrstvy vytvořeny přímou polykondenzační reakcí hydroxylových skupin na povrchu materiálu s křemičitým solem. K odstranění hydrofobního efektu dochází po 15 cyklech standardního praní nebo po třech cyklech při chemickém čištění [22].

Nanesením vrstev dochází ke zvýšení pevnosti tkaniny a může sloužit jako ochrana proti chemickému poškození materiálu (vlákna). Další vlastnosti, které mohou tkaniny upravené ORMOCERy získat, jsou:

- odolnost proti poškrábání - lze zvýšit úpravou pomocí Al_2O_3 ;
- magnetické vlastnosti - lze docílit přidáním Fe_2O_3 ;
- odolnost vůči UV záření - lze dosáhnout pomocí ZnO_2 .

Použitím různých prekurzorů na přípravu solů se může dosáhnout různých kombinací výsledných vlastností.

2.3 Použité metody

2.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Pro vyhotovení obrázků s nanesenými hybridními vrstvami byl použit rastrovací elektronový mikroskop Vega na katedře textilních materiálů (SEM -

scanning elektron microscope). Jedná se o přístroj, který je hojně využíván v mnoha vědeckotechnických oborech. SEM se využívá pro svou možnost přímého pozorování objektů nepropustných pro elektrony, vysokou rozlišovací schopnost a rozsah zvětšení, vynikající hloubku ostroty, plastičnost obrazu a jednoduchou přípravu vzorků.

Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce tvořené systémem katoda - Wehneltův válec - anoda. Paprsek je dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce.

Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Tyto po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, takže na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku. Rozlišovací schopnost se u SEM pohybuje (podle použitého urychlovacího napětí a zvětšení) řádově v 10^1 nm. SEM pracuje s vakuem min. 10^{-2} Pa a proto je nutno použít speciální přípravy preparátů, zejména jejich naprášení kovem (*Au*, *Ag*, *Cr*), popř. uhlíku pro odvod elektrického náboje. Tloušťka vrstvy se pohybuje v řádech 10 nm [23].

2.3.2 Stanovení tuhosti v ohybu

Tuhost v ohybu je fyzikální veličina, popisující odpor textilie proti deformaci (ohýbání) vnějším zatížením. Toto vnější zatížení je vyvozováno buď osamělou silou nebo spojitým obtížením vyvolaným plošnou měrnou hmotností. Tuhost v ohybu je vyjádřena jako ohybový moment M_o v mN·cm.

Z definice vyplývá potřeba znát tuhost v ohybu textilie - zejména v přípa-

dech, kdy je textilie používána na vyztužení výrobku (např. prsní část přednice pánského saka). Nebo naopak - když má mít textilie tuhost co nejmenší a má být splývavá (např. tkanina na dámskou sukni, závěsová bytová textilie). Odpor textilie proti ohýbání tedy úzce souvisí se splývavostí a je určen konstrukcí textilie (tkanina, pletenina, hustota plošné textilie) a její úpravou (např. naškrobením, podlepením nebo kaširováním).

Pro stanovení tuhosti v ohybu byl zkonstruován přístroj TH 5 (československý patent), který tuhost ohybu stanoví z měření síly odporu textilie proti ohýbání [24].

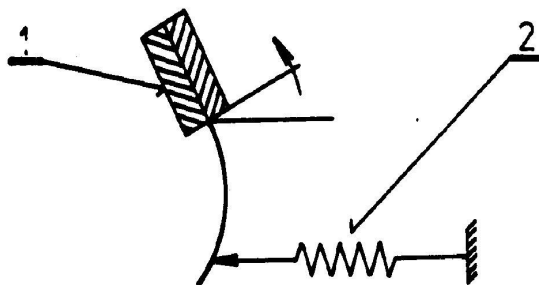
Přístroj snímá sílu, kterou proužek textilie vyvine na měřicí prvek. Proužek má normou stanovenou délku l a šířku b . Metoda měření je znázorněna na obrázku 2.12.

Proužek textilie je upnut do čelisti 1, která se při měření natáčí. Proužek textilie vyvozuje sílu na měřicí prvek 2, který registruje sílu na rameni l (vzdálenosti bodu opření proužku textilie o měřicí člen a upnutí textilie do čelisti 1). Přístroj pak registruje ohybový moment.

2.3.3 Stanovení odolnosti proti oděru

Zkoušky odolností v oděru jsou simulační zkoušky, které napodobují, jak dlouho textilie snese namáhání (odírání) při praktickém používání (nošení, povlečení na postel, technické užívání, atd.). Toto namáhání může být realizováno jako odírání textilie o textilií, odírání textilie o hladký pevný povrch (židle, hrana stolu) nebo odírání textilie o drsný pevný povrch (cihly či tvárnice v případě pracovních oděvů a pracovních pomůcek).

Principem zkoušení je vzájemný pohyb dvou stýkajících se čelistí, kde na jedné čelisti je napnuta zkoušená textilie a na druhé čelisti je upevněn odírající materiál (např. brusný papír). Čelisti jsou k sobě přitlačovány pře-



Obrázek 2.12: Měření tuhosti v ohybu plošné textilie na přístroji TH 5 [24]. Proužek textilie je upnut do čelisti 1, která se při měření natáčí. Proužek textilie vyvozuje sílu na měřicí prvek 2, který registruje sílu na rameni l (vzdálenosti bodu opření proužku textilie o měřicí člen a upnutí textilie do čelisti 1). Přístroj pak registruje ohybový moment.

depsanou silou a jsou ve vzájemném relativním rotačním pohybu (např. jedna čelist se otáčí a druhá je statická) [24].

Pro zjištění odolnosti oděru byl použit stroj Martindale na katedře textilních materiálů, kde se zkoumaná textilie odírá o normovanou vlnářskou tkaninu. Oděr je realizován rovněž v náhodném směru daném skládáním dvou na sebe kolmých pohybů a rotačního pohybu.

2.3.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 až 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na

blízkou ($13000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), střední ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou infračervenou oblast ($200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$), přičemž nejpoužívanější je střední oblast [26].

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnčtu bude funkcí lineární [26].

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. -OH , C=O , N-H , CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí *otisku palce* (fingerprint region). Pomocí *search programů* a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době je již k dispozici software umožňující simulovat infračervené spektrum organických molekul [26].

Infračervená spektroskopie je používána k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století. Avšak spektrometry pracující na principu rozkladu světla (disperzní spektrometry) neumožňovaly analýzu silně absorbujících matric. Analýza pevných vzorků byla většinou omezena na práškové materiály, které byly měřeny ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých tablet, nebo metodou kapilární vrstvy, suspenze prášku

v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Kapalně i plynné vzorky bylo možno měřit v zásadě bez omezení.

S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století došlo k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle (reflektanční infračervená spektroskopie). Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie [26].

2.3.5 Stanovení prodyšnosti

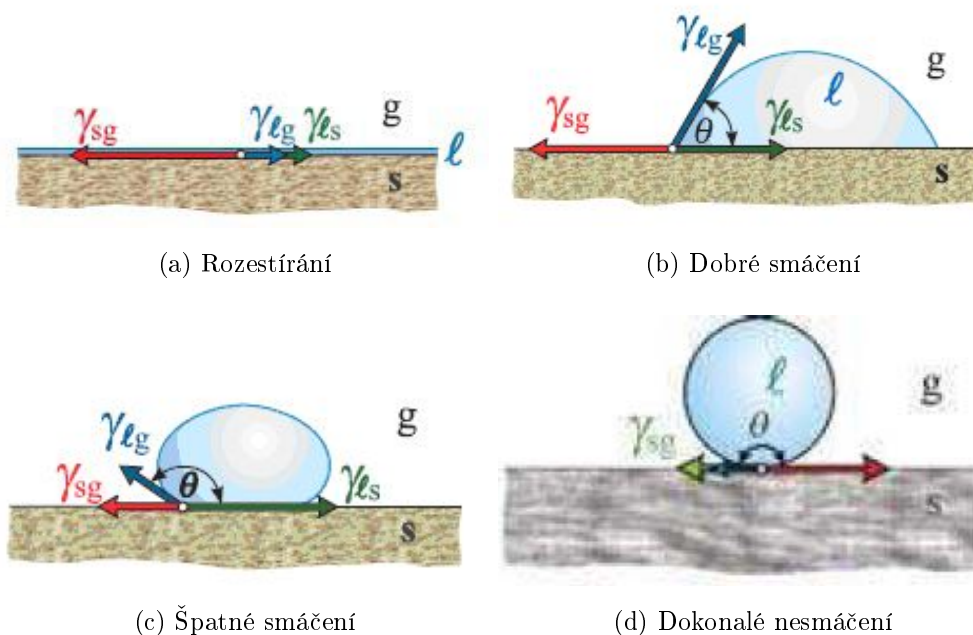
Prodyšnost je definována jako rychlost proudu vzduchu kolmo na zkušební vzorek při specifikovaných podmínkách pro zkušební plochu, tlakový spád a dobu dle normy ČSN EN ISO 9237. Měří se množství vzduchu, který prostoupí zkoušeným materiálem za jednotku času - při daném tlakovém spádu (rozdíl tlaku před a za měřenou textilií). Tkaniny dostanou specifický charakter teplotních vlastností - tj. pohodlí v závislosti na rychlosti proudění vzduchu skrz materiál.

Měření prodyšnosti se provádí na přístroji FX3300 Air Permeability Tester III pomocí upínací páky, kdy vzorek je upevněn přes zkušební hlavu přístroje a poté automaticky začne pracovat vakuové čerpadlo. Po několika

sekundách je prodyšnost zobrazena na panelu v navolených jednotkách [27].

2.3.6 Stanovení kontaktního úhlu

Kontaktní úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním [30].



Obrázek 2.13: Kontaktní úhel smáčení [30].

Úhel smáčení (tvar kapky) závisí na mezipovrchových energiích tří koexistujících fázových rozhraní :

1. mezi tuhou a kapalnou fází (γ_{sl})
2. mezi tuhou a plynou fází (γ_{sg})
3. mezi kapalnou a plynou fází (γ_{lg})

Naneseme-li kapku kapaliny na povrch pevné látky, mohou nastat dva případy.

1. Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy (obr. 2.13a). Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka-kapalina a kapalina-plyn a výsledná energie systému je nižší [28, 29].
2. Jestliže naopak platí $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný tzv. kontaktním úhlem smáčení – tj. úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení. Velikost kontaktního úhlu je dána rovnovážnou podmínkou, známou jako Youngova rovnice:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos(\theta), \quad (2.1)$$

tj. součet vektorů mezifázových napětí je nulový [28, 29].

Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice plyne

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}. \quad (2.2)$$

Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které tuhý povrch:

smáčeji - tj. vytvářejí ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos \theta < 1$), jak ukazuje obr. 2.13b. V tomto případě je $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$.

nesmáčeji - tj. vytvářejí tupý úhel smáčení, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos \theta > -1$), jak ukazuje obr. 2.13c. V tomto případě je $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$.

Mezním případem je dokonalé nesmáčení, kdy $\theta = 180^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$, viz obrázek 2.13d.

Surface Energy Evalution System (SEE System)

Jedná se o přístroj pro poměrně rychlé měření statického kontaktního úhlu metodou sedící kapky. Měření je podpořeno CCD kamerou nejen pro počítačové vyhodnocení hodnoty kontaktního úhlu, ale i pro možnost kalkulace povrchové energie dle počtu a vlastností zvolených smáčecích kapalin. Systém navíc uvádí možnou chybu měření. Profily kapek je možno exportovat ve formě obrázků jako důkazový materiál [13, 14].



Obrázek 2.14: Surface Energy Evalution System [14].

Měření probíhá tak, že je třemi body opsána kružnice, která by měla charakterizovat tvar kapky. Je možné přiřadit více bodů, aby co nejlépe vystihovaly tvar kapky. Rovněž se vyznačí rozhraní mezi kapalinou a tuhou látkou. Kontaktní úhel je pak vyhodnocen jako tangenta opsané kružnice [13, 14].

Kapitola 3

Experimentální část

3.1 Cíl experimentů

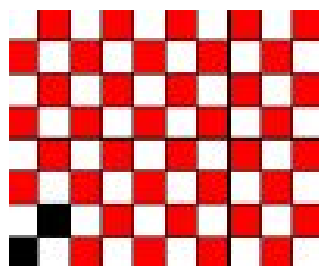
Úkolem experimentální části byla příprava hybridních anorganicko-organických vrstev metodou sol-gel na povrch vybraného materiálu a proměření vybraných vlastností. Experimenty byly prováděny na PA tkanině, jejíž povrch byl modifikován různými koncentracemi sol-gelu.

3.2 Použité materiály

3.2.1 Specifikace chemikálií, barviv a materiálů

Tkanina

Během experimentu byla používána tkanina 100% PA 6 o plošné hmotnosti 65,127 g/m², dostavou osnovy 35 nití/cm, dostavou útku 23 nití/cm a plátovou vazbou (viz obrázek 3.1).

Obrázek 3.1: Plátňová vazba $\frac{2}{2}$.

Chemikálie

Při experimentu byly využity následující chemikálie:

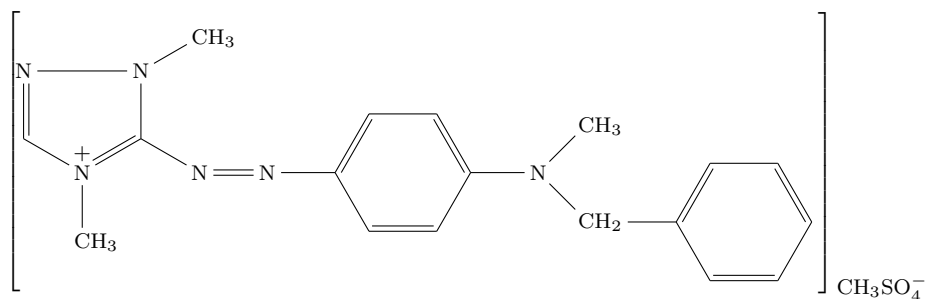
1. **Dichlormethan** (DCM) od firmy Lach-Ner s. r. o.;
2. **Ethylene glycol butyl ether** (EGBE), výrobce Sigma-Aldrich;
3. **Kyselina mravenčí 85%** ($HCOOH$), Penta;
4. **Kyselina octová** (CH_3COOH), Penta;
5. **Spolion 8**, výrobce Enaspol a. s.;
6. **Tetraethoxysilan** (TOES) - Centrum organické chemie s. r. o., Pardubice.

Barviva

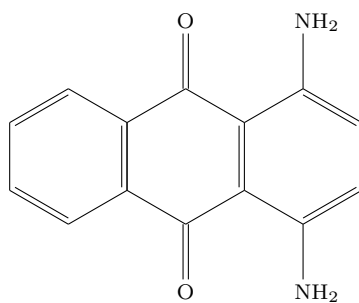
Během experimentu byla využita barviva (chemická struktura - obrázek 3.2.):

1. **Astrazon Rot FBL**, C.I. Basic Red 46, chemická třída: kationické barvivo;
2. **Ostacetové Violet PR**, C.I. Disperse Violet 1, chemická třída: disperzní azobarvivo;

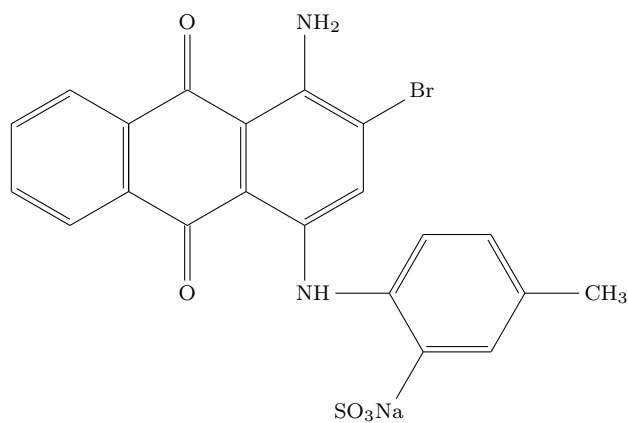
3. Midlonová Modř, C.I. Acid Blue 78, chemická třída: kyselé barvivo.



(a) C.I. Basic Red 46



(b) C.I. Disperse Violet 1



(c) C.I. Acid Blue 78

Obrázek 3.2: Chemická struktura barviv použitých v experimentu.

3.2.2 Předúprava vzorků

Hlavním účelem předúpravy vzorků bylo dokonalé odstranění povrchových nečistot, které by mohly ovlivnit nanášení a výslednou stálost nanesené tenké vrstvy. Nečistoty na textilních materiálech mohou být lubrikanty usnadňující technologické zpracování a provozní nečistoty - jako jsou např. prach a oleje.

Předúprava PA tkaniny

Nečistoty byly odstraněny z předložených vzorků tímto způsobem:

1. pro každý vzorek bylo připraveno pět kádinek o objemu 500 ml;
2. do připravených kádinek bylo nalito 200 ml Dichlormethanu G.R.;
3. každý vzorek PA tkaniny byl dán do první kádinky, za občasného míchání byl ponechán v kádince 15 minut;
4. po vyndání z první kádinky byl vzorek přesunut do druhé kádinky a postupně čištěn až do páté kádinky;
5. nakonec byly vzorky ponechány na filtračním papíru až do úplného uschnutí.

3.3 Příprava anorganicko-organických vrstev

3.3.1 Příprava solů

Sol na bázi *Tetraethoxysilanu* (dále jen TEOS) byl poskytnut Centrem organické chemie s. r. o. Pardubice.

Při přípravě solů bylo dbáno na omezení přístupu vzdušné vlhkosti k TEOS, aby nedocházelo k neřízené hydrolýze. Z TEOS byly připraveny různé kon-

centrace solu zředěním s *Ethylene glycol buthyl etherem* (dále jen EGBE), koncentrace jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Složení roztoků.

Koncentrace [%]	TEOS [ml]	EGBE [ml]	součet [ml]
1	0,2	19,8	20,0
5	1,0	19,0	20,0
10	1,0	9,0	10,0
20	2,0	8,0	10,0
40	4,0	6,0	10,0
50	5,0	5,0	10,0

Nejprve bylo připraveno šest polyethylenových zkumavek, do kterých bylo odměřeno potřebné množství EGBE. Následovalo přidání vypočítaného množství solu a roztok se protřepával, aby se sol a EGBE promíchaly.

3.3.2 Příprava vrstev na textilní materiál

1. Soly byly přelity do 50ml umělohmotných kádinek, přikryty alobalem, kvůli zamezení průniku vzdušné vlhkosti a byly promíchány na magnetickém míchadle. Před každým nanesením vrstvy byl sol znovu promíchán.
2. Každý vzorek polyamidové tkaniny byl ponořen do solu.
3. V solu byl ponechán jednu minutu a poté vytahován konstantní rychlostí.

4. Vytažený vzorek byl ponechán 15 minut na filtračním papíru, aby došlo k odpaření rozpouštědla a dokončila se hydrolýza.
5. Po uplynutí doby, byl vzorek umístěn do předem vyhřáté pece na dobu 15 minut při 180 °C.

3.4 Stanovení mechanických vlastností textilií s nanesenými vrstvami

3.4.1 Měření tuhosti v ohybu

Tuhost tkaniny byla měřena přístrojem TH 5 (na KTM), jehož princip a popis byl uveden v části 2.3.2. Předem klimatizované vzorky o rozměrech $2,5 \times 5$ cm byly ponechány v prostředí laboratoře 24 hodin a následně byly postupně vloženy do čelisti tak, aby se horní okraj vzorku kryl s horním okrajem čelisti. Přístroj byl uveden do činnosti a po samočinném zastavení přístroje byla odečtena maximální dosažená hodnota síly. Po odečtení se vypnutím spínače vrátila čelist do výchozí polohy.

Pro výpočet tuhosti v ohybu byl použit vztah

$$M_o = F_1 \cdot K \quad (3.1)$$

kde:

$M_o[mN \cdot cm]$ značí ohybový moment pro šířku vzorku 1 cm,

$F_1[N]$ je maximální dosažená hodnota síly

a K je bezrozměrná konstanta vypočtená ze vztahu:

$$K = \frac{L}{b}, \quad (3.2)$$

kde:

L je délka měřeného vzorku při výchylce 60 stupňů od hrany čelisti k čidlu zkušebního přístroje $L = 1,51 \text{ cm}$ a

b je pracovní šířka vzorku pro předepsanou šířku 2,5 cm [25].

Pro tyto konkrétní podmínky $K = 0,604$.

Měření tuhosti bylo provedeno na PA tkanině s nanesenými vrstvami sol-gelu. Pro srovnání bylo provedeno měření na PA tkanině bez nanesené vrstvy. Příprava vzorků je popsána v sekci 3.3. Pro každý vzorek PA tkaniny byly provedeny čtyři měření. Z naměřených hodnot byl vypočten ohybový moment $M_o[mN \cdot cm]$ a jeho 95% intervaly spolehlivosti určení střední hodnoty.

3.4.2 Měření odolnosti proti oděru

Odolnost proti oděru byla měřena přístrojem Martindale (na KTM) podle normy ISO 1294, která platí pro zjišťování úbytku hmotnosti vzorku u všech druhů plošných textilií. Princip a popis byl uveden v části 2.3.3. Předem klimatizované vzorky byly ponechány v laboratoři 18 hodin, poté byli vyříznuty vzorky o průměru $38^{+0,5}_0 \text{ mm}$. Vzorky byly dány do upínacích kroužků, zkoumané vzorky měli menší plošnou hmotnost než $500\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, tudíž se na zkoumaný vzorek položila podložka z pěnového materiálu. Takto připravené vzorky byly následně zváženy s přesností na 1 mg. Upínací kroužek držáku vzorku byl vložen do upínacího zařízení na rámu přístroje. Přístroj byl uveden do chodu. Po určitém počtu otáček byl vzorek vyndán a přesně zvážen.

Měření odolnosti proti oděru bylo provedeno na PA tkanině s nanesenými vrstvami sol-gelu. Pro srovnání bylo provedeno měření na PA tkanině bez nanesené vrstvy. Příprava vzorků je popsána v části 3.3. Pro každý vzorek bylo provedeno měření v rozsahu 0–35000 otáček.

3.5 Měření prodyšnosti

Prodyšnost byla měřena přístrojem FX3300 Air Permeability Tester III (na KHT) dle normy ČSN EN ISO 9237. Princip a popis byl uveden v části 2.3.5. Měření bylo provedeno pomocí upínací páky, vzorek byl upevněn přes zkušební hlavu přístroje a poté začalo automaticky pracovat vakuové čerpadlo. Po několika sekundách byla prodyšnost zobrazena na panelu v navolených jednotkách.

Měření prodyšnosti bylo provedeno na PA tkanině s nanesenými vrstvami sol-gelu. Pro srovnání bylo provedeno měření na PA tkanině bez nanesené vrstvy. Příprava vzorků je popsána v části 3.3.

3.6 Měření kontaktního úhlu

Smáčivost tkaniny byla měřena na přístroji Advex SEE System, jehož princip a popis byl uveden v kapitole 2.3.6. Na měřicí stolek SEE Systemu byla vložena měřená PA tkanina. Na ní byla pomocí mikropipety nanесena kapka o objemu 10 μl a pomocí zaostřovacích a polohovacích šroubů na stolku SEE Systemu byla nastavena kapka přibližně na střed snímaného obrázku. V tento okamžik bylo spuštěno snímání experimentu kliknutím na ikonu Capture v příslušném ovládacím programu. Poté byly myší označeny postupně oba body, kde se kraj kapky stýká se substrátem. Dále byl přidán ještě jeden bod libovolně po obvodu kapky. V tento moment byl obrázek analyzován.

Měření smáčivosti bylo provedeno na PA tkanině s nanesenými vrstvami sol-gelu. Pro srovnání bylo provedeno měření na PA tkanině bez nanesené vrstvy. Příprava vzorků je popsána v kap. 3.3. Pro každý vzorek byla provedena měření v následujících časech 0 s (ihned po nanесení kapky), 1,5 s a 3 s.

3.7 Příprava vrstev s barvivy

Barvení textilií probíhalo na předem modifikovaných vzorcích (viz kapitola 3.3) pomocí tří barviv (Astrazon ROT FBL, Ostacetová Violet PR a Midlonová modř, viz - kapitola 3.2.1).

poměr lázně:	1:200;
barvivo:	5 g/l
kyselina octová:	3 g/l
teplota lázně:	80 °C
čas barvení:	20 s

Tabulka 3.2: Složení barvicí lázně.

Všechny roztoky barviv byly připraveny stejným postupem (viz tabulka 3.2). Do lázně o objemu 200 ml byl dán 1 g barviva a 0,6 ml kyseliny octové, lázeň byla zahřáta na 80 °C. Jednotlivé vzorky s hybridní vrstvou byly ponořeny do lázně na 20 s, poté byly vytaženy a po dobu jedné minuty proplachovány v destilované vodě.

Spektrální rozsah:	360—700 nm
Světelný zdroj:	pulzní xenonové výbojky
Měřicí geometrie:	difuzní geometrie D/8°

Tabulka 3.3: Obecná charakteristika přístroje DataColor Microflash 200.

Poté byly na přístroji Datacolor Microflash 200 (specifikace v tabulce 3.3) naměřeny hodnoty remise, vynesena remisní křivka a vypočítány K/S hodnoty na základě Kubelka—Munkovy rovnice:

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (3.3)$$

kde:

K ...koeficient absorpce barviva na λ_{max} ;

S ...koeficient rozptylu na λ_{max} ;

R ...remise odraženého světla na λ_{max} .

Pro ověření, zda se obarvila PA tkanina nebo na ní nanesená hybridní vrstva, byla na podložní sklíčko nanesena vrstva sol-gelu a fixována v předem vyhřáté peci po dobu 15 minut při 180°C. Poté bylo sklíčko i s nanesenou vrstvou ponořeno do barvicí lázně na dobu 20 s a následně proplachováno v destilované vodě.

3.8 Chemická odolnost

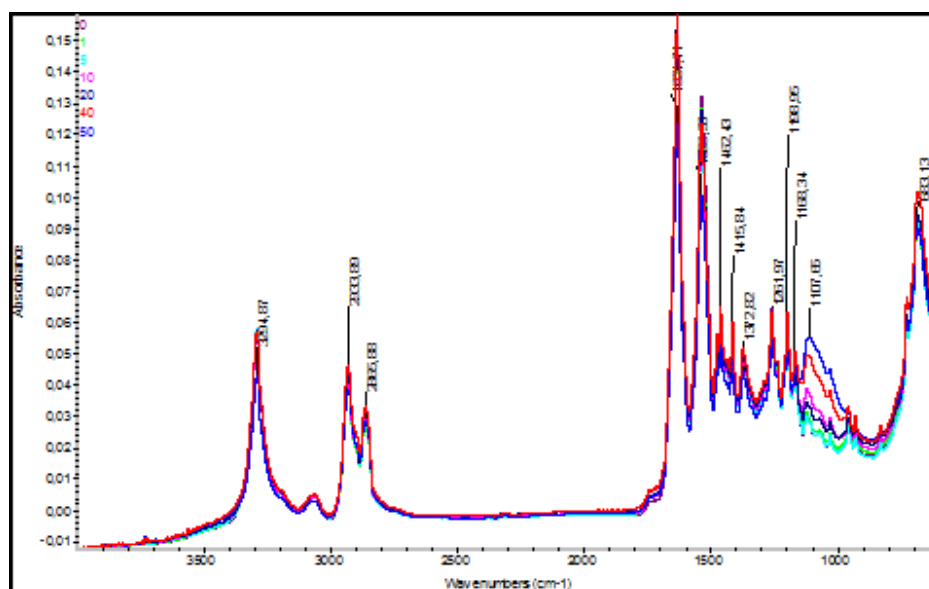
Test chemické odolnosti textilií byl proveden na PA tkanině s 50% nanesenou vrstvou sol-gelu a pro srovnání byla odolnost testována i na neupravené PA tkanině - viz kapitola 3.3. K otestování byla použita 85% kyselina mravenčí. Vzorečky o rozměru 2×2 cm byly položeny na podložní sklíčko a pipetou o objemu $10 \mu l$ se na ně nanasla kapka kyseliny. Měření odolnosti probíhalo v čase 5 s, 10 s, 15 s a 20 s od nanesení kapky. Vždy po uplynutí uvedené doby byl vzorek ponořen do destilované vody (s přídavkem smáčedla Spolionu 8) a po vytažení z této lázně ponechán na filtračním papíře.

Kapitola 4

Výsledky a diskuze

4.1 Anorganicko-organické vrstvy na bázi TEOS

Připravené vrstvy (viz kapitola 3.3) byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie. Výsledky ukázaly, že tkaniny mají vrstvu SiO_2 . S přibýva-



Obrázek 4.1: Závislost absorpance na vlnočtu–spektra vrstev sol-gelu na PA 6 tkanině.

jící koncentrací roztoku tloušťka vrstvy utvořená na tkanině roste. Vzhledem k tomu, že průnik měřicího paprsku při měření (ATR–krystal z $ZnSe$) je několik mikrometrů, tak tloušťka nalezených vrstev odpovídá cca do $1\ \mu m$ (všude je velmi dominantní spektrum PA, který je pod tím). Přiřazení jednotlivých pásů je v tab. 4.1, důležité části spektra jsou na obr. 4.1.

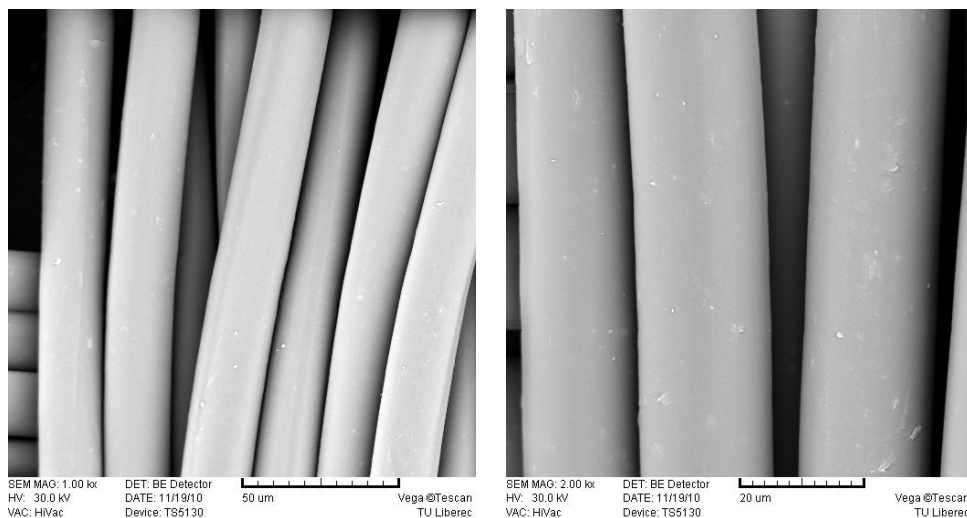
Tabulka 4.1: Přiřazení pásů v IR spektrech vrstev na bázi TEOS

Vlnočet [cm^{-1}]	Přiřazení
3295	valenční vibrace N-H ze sekundárního amidu
3073	valenční vibrace vazby C-H z aromatického jádra
2933	valenční vibrace asymetrické vazby N-H z $-CH_2-$ v alifatickém řetězci
2866	valenční vibrace symetrické vazby N-H z $-CH_2-$ v alifatickém řetězci
1635	I. amidický pás – kombinace valenční vibrace vazby C=O a deformační N-H
1537	II. amidický pás – kombinace deformační vibrace N-H a valenční C-N
Níže jsou vibrace skeletu a další kombinační – nelze popsat, s výjimkou pásu u $1108\ cm^{-1}$	
1108	valenční vibrace vazby Si-O

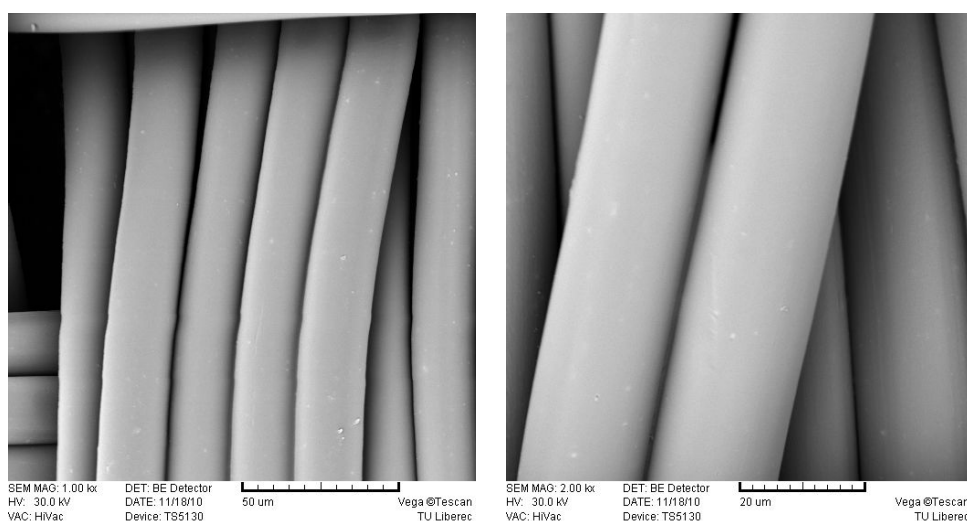
4.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Připravené hybridní vrstvy na textiliích byly sledovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega. Použité zvětšení se lišilo pro jednotlivé snímky, zvětšení je uvedeno na jednotlivých fotografiích. Všechny snímky zhotove-

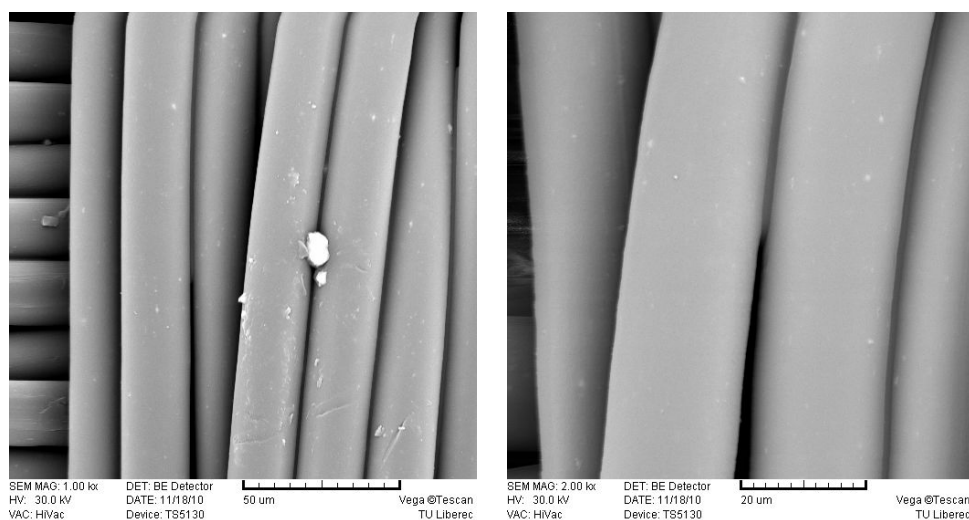
ných povrchů lze nalézt na přiloženém CD. Na obrázcích 4.2 až 4.8 je patrná nanesená vrstva. Zvyšující se koncentrace nanesené vrstvy způsobuje spojení jednotlivých vláken v kompaktní hmotu. Dobře patrný je tento jev od 20% koncentrace. Pro srovnání je uvedena i neupravená PA tkanina.



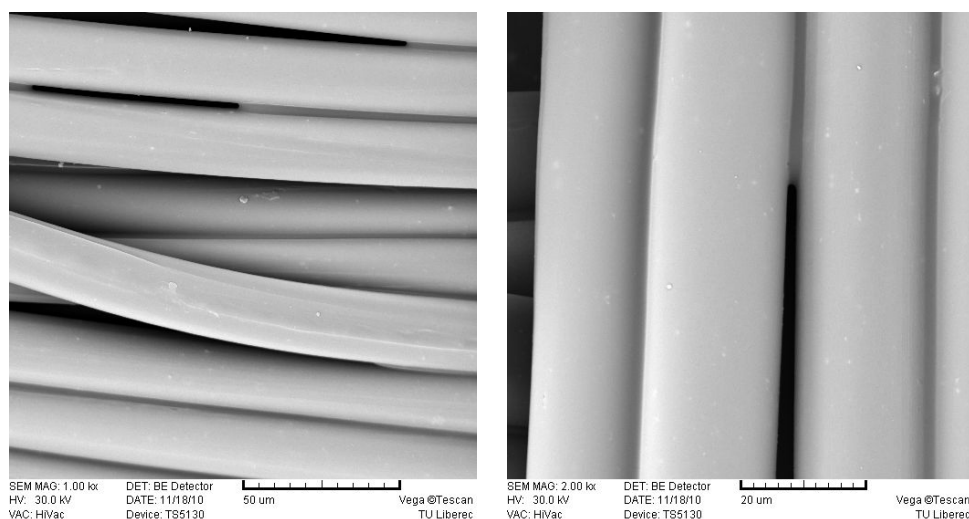
Obrázek 4.2: Vzorek PA tkaniny bez nanesené vrstvy



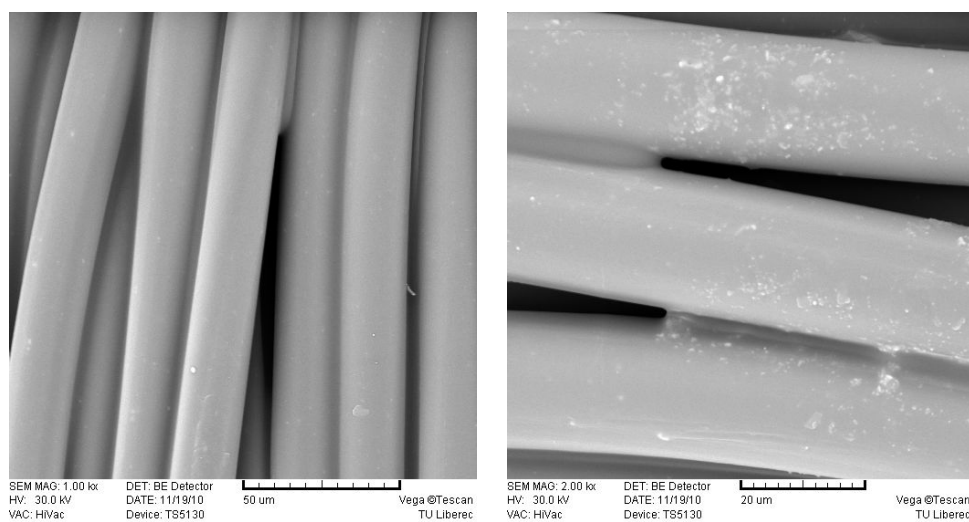
Obrázek 4.3: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 1% vrstvou solu



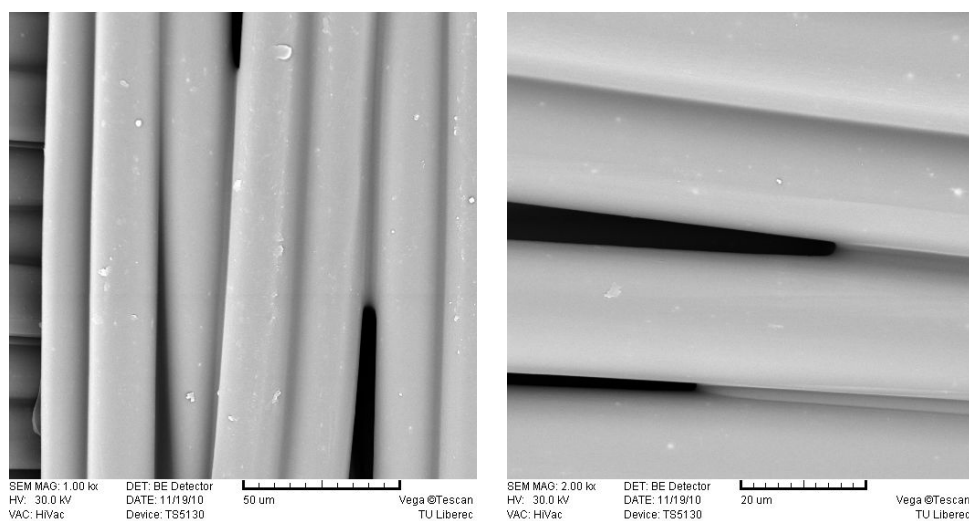
Obrázek 4.4: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 5% vrstvou solu



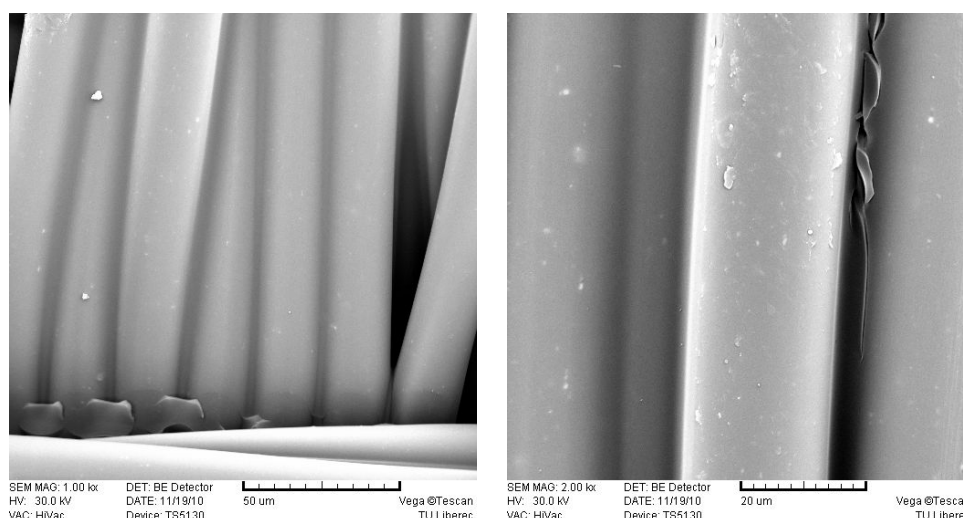
Obrázek 4.5: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 10% vrstvou solu



Obrázek 4.6: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 20% vrstvou solu



Obrázek 4.7: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 40% vrstvou solu



Obrázek 4.8: Vzorek PA tkaniny s nanesenou 50% vrstvou solu

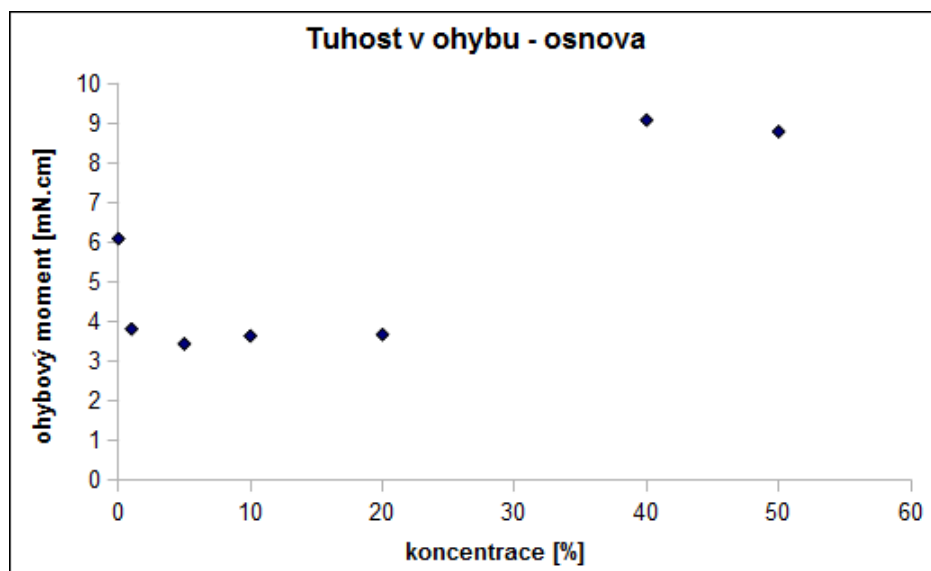
4.3 Mechanické vlastnosti textilií s nanesenými vrstvami

4.3.1 Tuhost v ohybu

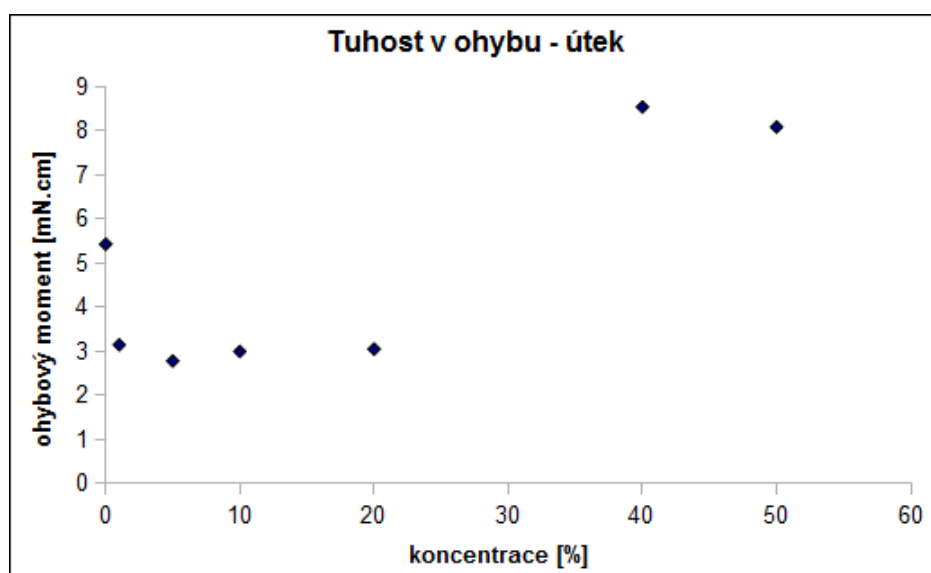
Pomocí stroje TH 5 byla na připravených hybridní vrstvách sledována tuhost v ohybu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.2 a zobrazeny v grafech na obrázcích 4.9, 4.10. Průběh veličiny tuhost v ohybu ukazuje, že nízká koncentrace nanesené vrstvy (do 20%) způsobuje nižší tuhost. Je to pravděpodobně způsobeno změnou třecích vlastností přízí. Vysoké koncentrace nanesených vrstev způsobily výrazný nárůst tuhosti, což je způsobeno vzájemným spojením vláken v niti i celých přízích. Pro srovnání jsou uvedeny i hodnoty pro neupravenou PA tkaninu.

Tabulka 4.2: Vypočtené hodnoty ohybových momentů měřené PA tkaniny (hodnoty ohybových momentů v $\text{mN}\cdot\text{cm}$; M_o - průměr hodnot; LD - dolní hranice 95% intervalu spolehlivosti průměru; LH -horní hranice 95% intervalu spolehlivosti průměru).

druh materiálu	koncentrace [%]	M_o [$\text{mN}\cdot\text{cm}$]	LD	LH
PA - útek	0	5,42	5,20	5,65
	1	3,15	3,11	3,18
	5	2,78	2,66	2,89
	10	3,00	2,94	3,05
	20	3,05	2,84	3,26
	40	8,53	8,34	8,73
	50	8,08	7,94	8,22
PA - osnova	0	6,09	5,86	6,32
	1	3,82	3,78	3,85
	5	3,44	3,33	3,56
	10	3,64	3,58	3,71
	20	3,68	3,44	3,92
	40	9,08	8,97	9,18
	50	8,79	8,62	8,95



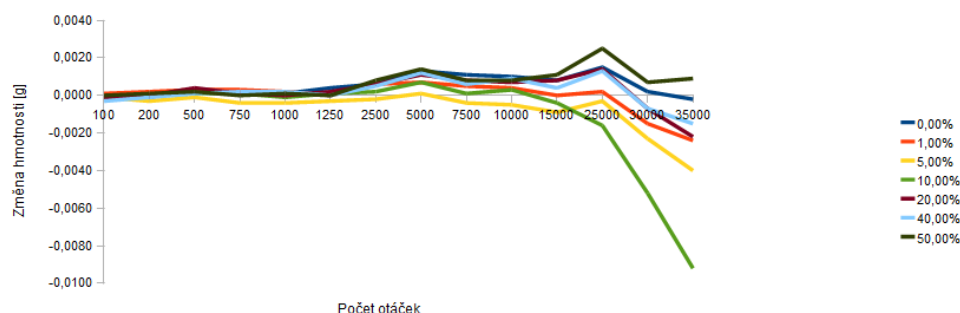
Obrázek 4.9: Tuhost v ohybu PA tkaniny s nanesenými vrstvami - osnova.



Obrázek 4.10: Tuhost v ohybu PA tkaniny s nanesenými vrstvami - útek.

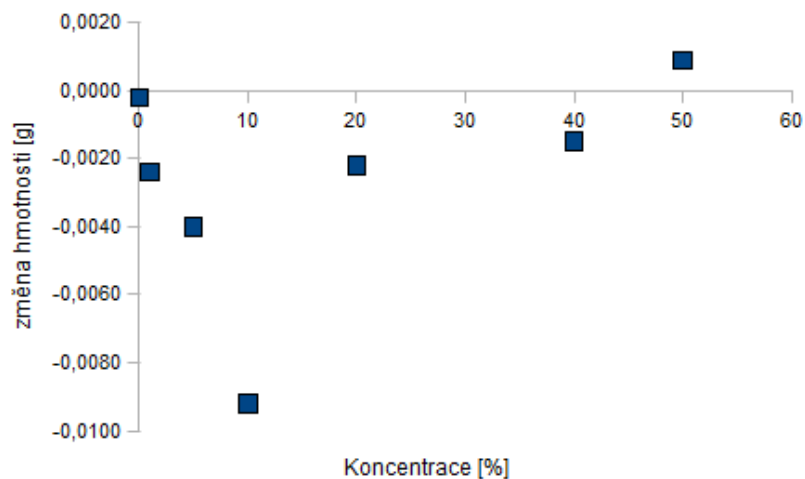
4.3.2 Odolnost proti oděru

Odíraná tkanina byla sledována na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega a změny úbytku hmotnosti měřeny na přístroji Martindale. Naměřené hodnoty byly zpracovány v tabulkovém procesoru a z těchto dat byl vytvořen graf úbytku hmotnosti uvedený na obrázku 4.11. Z grafu a obrázků SEM (4.13 až 4.19) je patrné, že s rostoucí koncentrací sol-gelu roste odolnost tkaniny proti oděru (PA 6 je tkanina sama o sobě odolná proti oděru díky své hladkosti a kompaktnosti struktury).

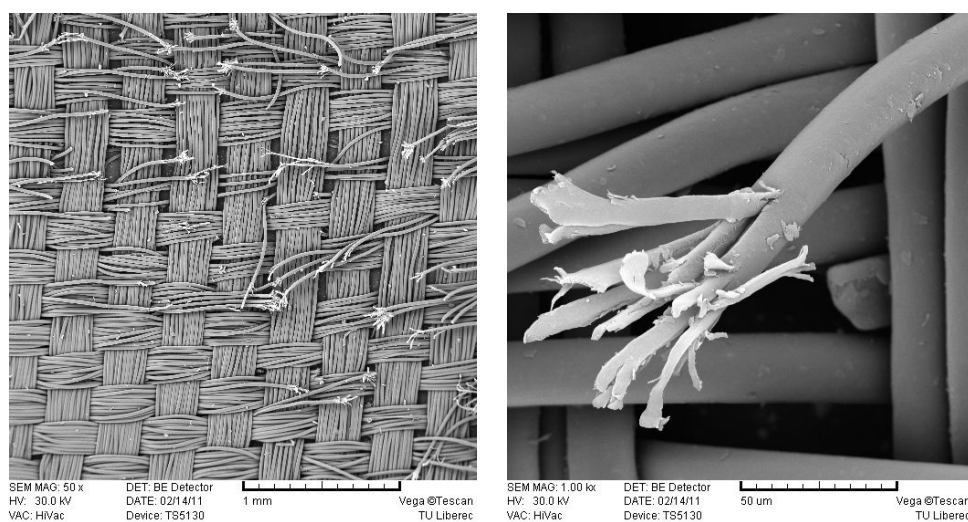


Obrázek 4.11: Změna hmotnosti v závislosti na otáčkách (oděr).

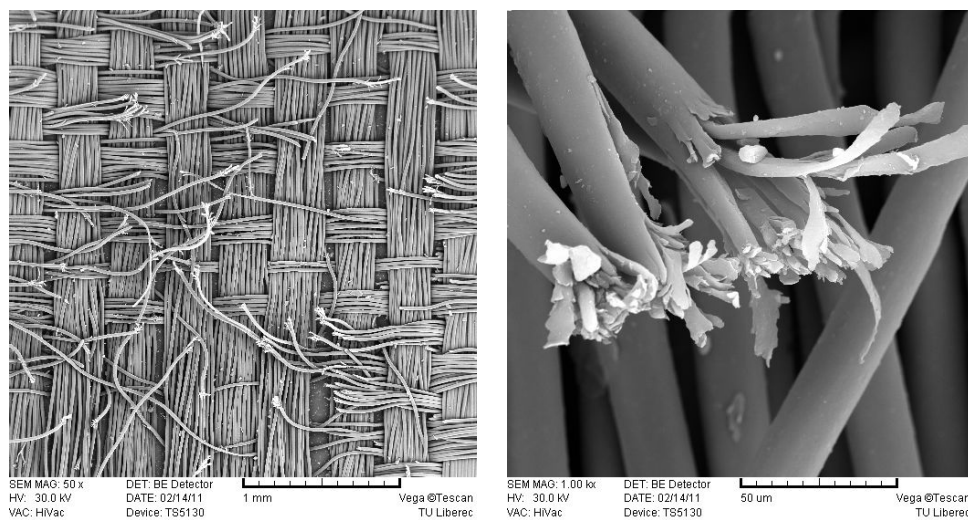
Tyto výsledky lze vysvětlit tím, že vyšší koncentrace solu chrání vlákna do hloubky, kdežto nižší koncentrace se projevuje - zejména díky vyšší drsnosti povrchu - vyšším koeficientem tření. Z obrázku 4.12 je patrné, že s koncentrací do 10% narůstá koeficient tření, od 20% koncentrace dochází ke zpevnění struktury, neboť je ve hmotě velké množství pojiva. Pro srovnání je uveden i snímek neupravené PA tkaniny 4.13.



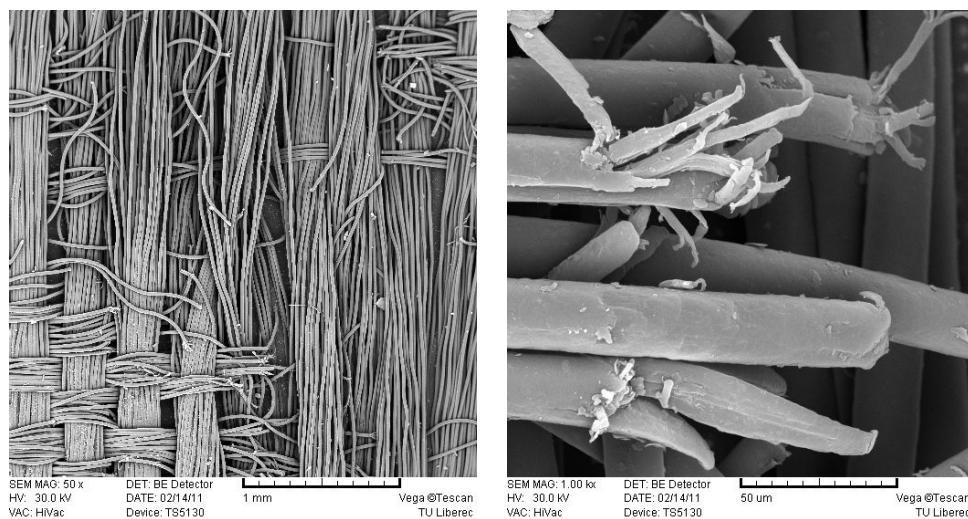
Obrázek 4.12: Závislost změny hmotnosti na koncentraci při 35000 otáčkách (oděr).



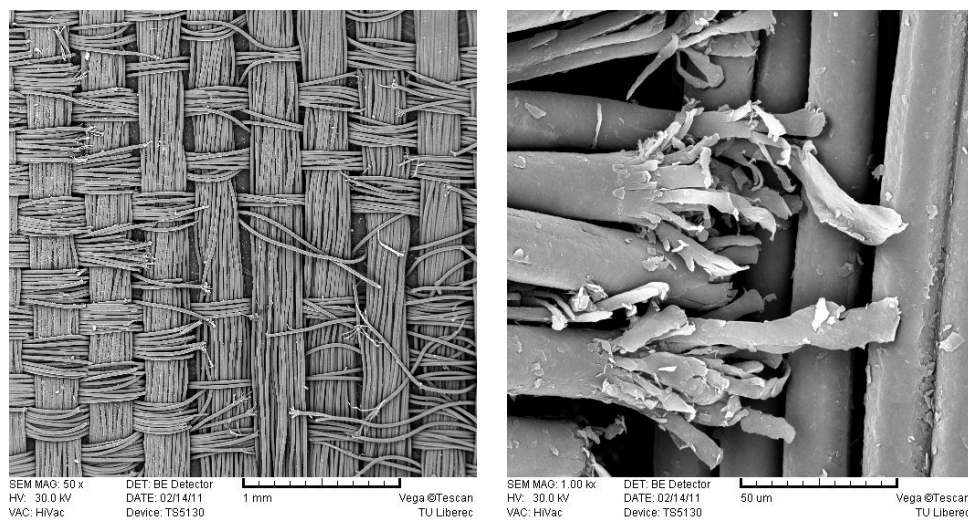
Obrázek 4.13: Vzorek odírané PA tkaniny bez nanesené vrstvy po 35000 otáčkách (oděr).



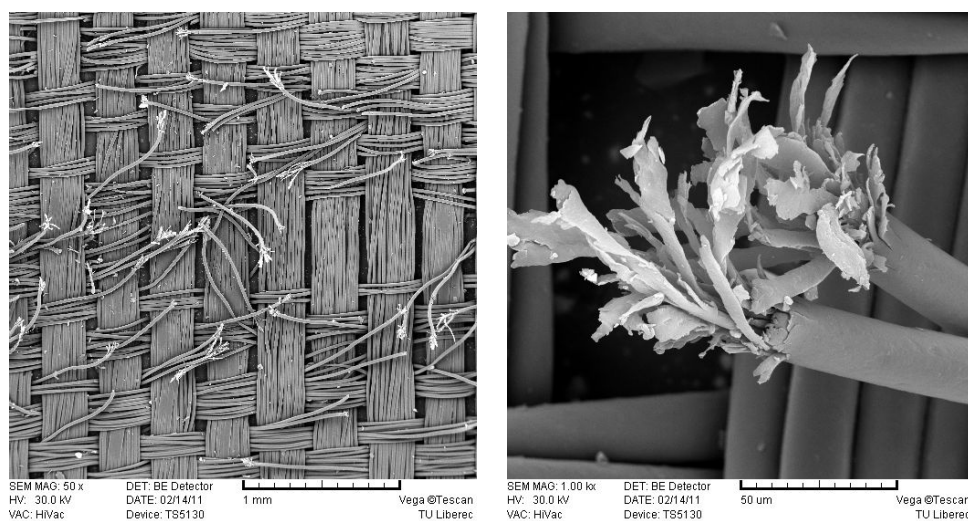
Obrázek 4.14: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 1% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).



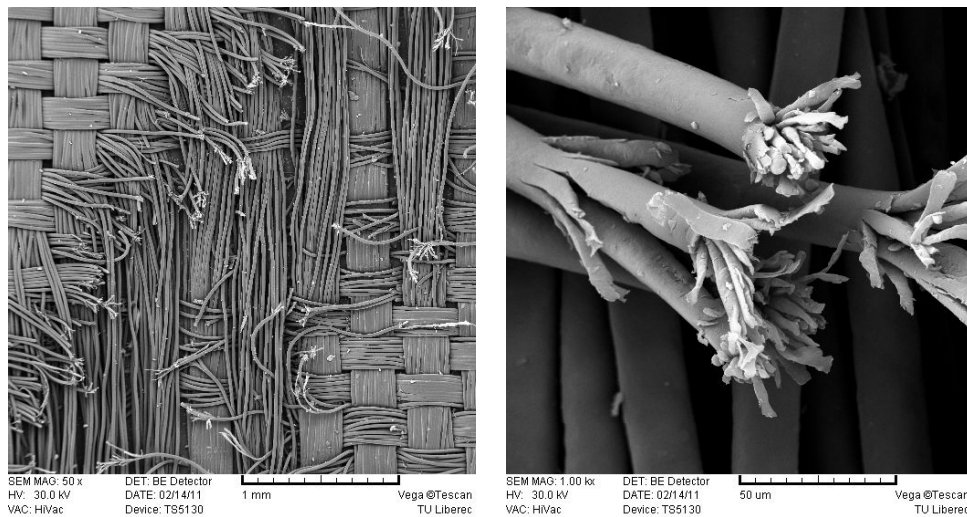
Obrázek 4.15: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 5% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).



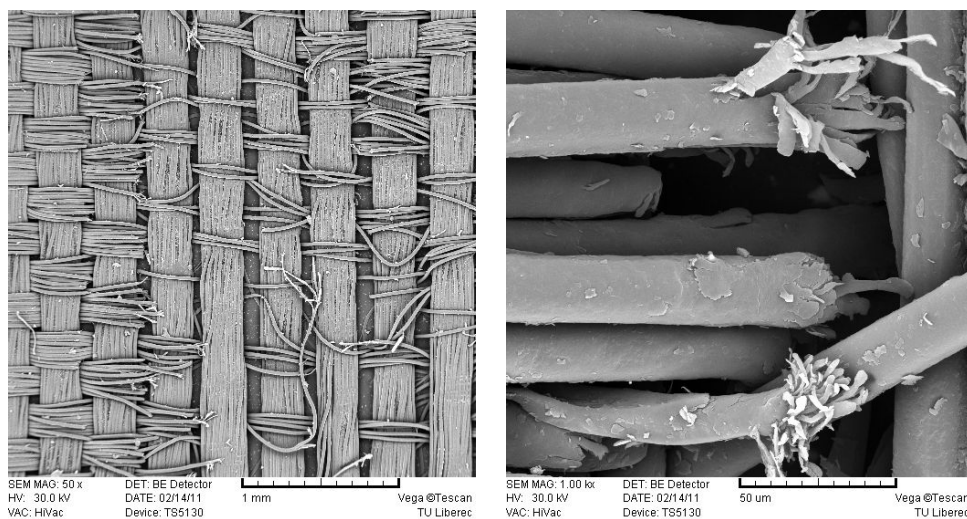
Obrázek 4.16: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 10% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).



Obrázek 4.17: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 20% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).



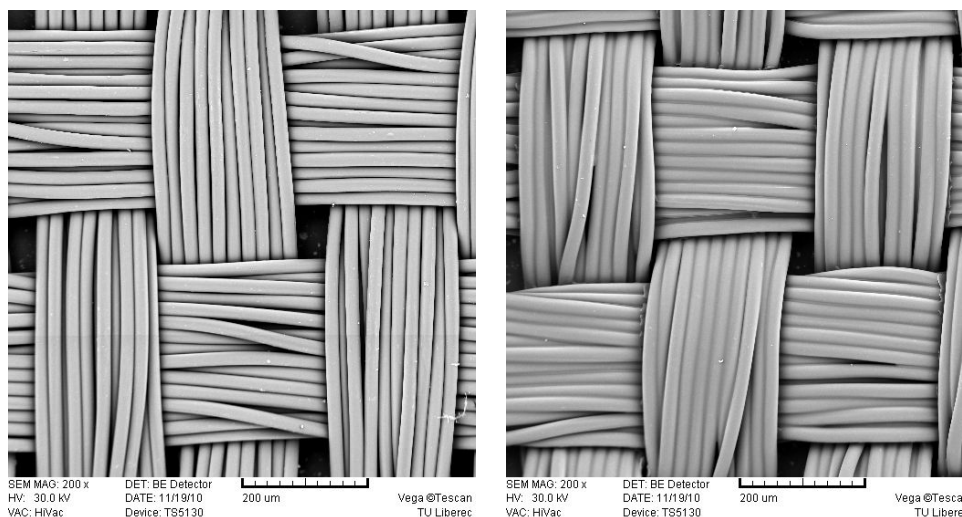
Obrázek 4.18: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 40% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).



Obrázek 4.19: Vzorek odírané PA tkaniny s nanesenou 50% vrstvou solu po 35000 otáčkách (oděr).

4.4 Prodyšnost

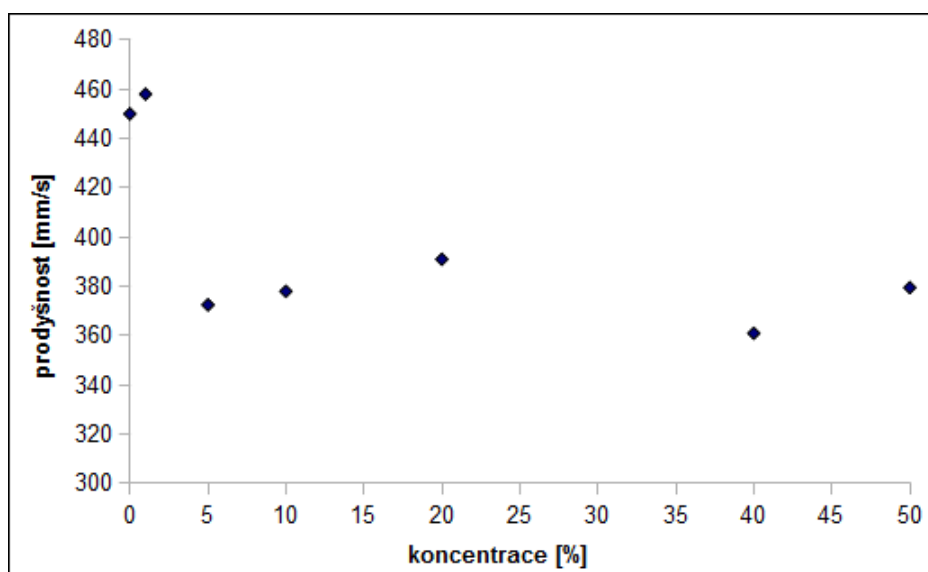
Prodyšnost byla měřena pomocí přístroje FX3300 Air Permeability Tester III. Z grafu na obrázku 4.21 je patrné, že nanesená vrstva s koncentrací větší než 5% vedla k poklesu prodyšnosti textilie. To lze vysvětlit zalepením pórů jednotlivých nití a prostory mezi nitěmi, což ilustruje obrázek 4.20. Právě těmito prostory, které jsou u polyamidové tkaniny významné, proniká největší množství vzduchu. Prodyšnost tedy téměř nezávisí na použité koncentraci solu. Pro srovnání je proměřena polyamidová tkanina bez nanesené vrstvy.



Obrázek 4.20: Vzorek PA 6 bez nanesené vrstvy (vlevo) s nanesenou 50% koncentrací sol-gelu (vpravo).

4.5 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel byl měřen pomocí SEE Systemu - viz obrázek 4.22. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.3 a vyneseny v grafu 4.23. Měření kontaktního úhlu ukázalo, že materiály s vyšší koncentrací solu nejsou citlivé na čas



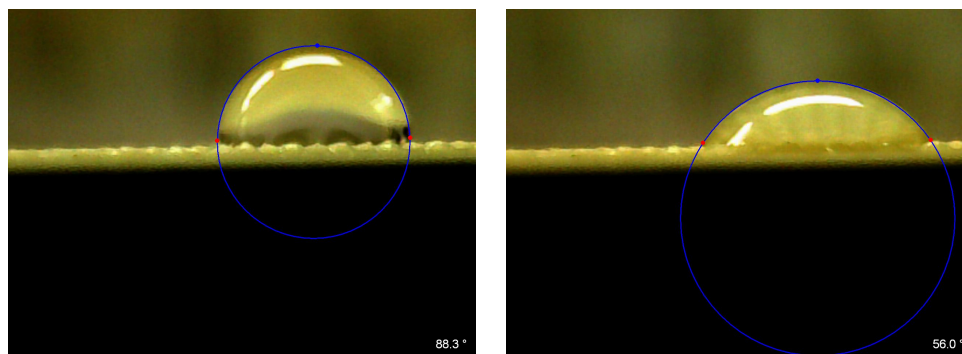
Obrázek 4.21: Naměřená prodyšnost v závislosti na koncentraci sol-gelu.

smáčení, zatímco materiály s nižší koncentrací jsou. U vzorku bez nanesené vrstvy a u vzorků s nízkou koncentrací se projevuje nepřímá úměra - čím déle leží kapka na materiálu, tím menší úhel naměříme. S koncentrací vyšší než 20 % je časová závislost kontaktního úhlu zanedbatelná, kapky nemají tendenci se vpíjet do textilie.

4.6 Měření barevnosti

Barevnost byla měřena pomocí přístroje Datacolor. Pro barvivo Astrazon Rot FBL byly z naměřených dat vypočteny K/S hodnoty a vyneseny do grafů 4.25, 4.24. Z uvedených průběhů vyplývá, že K/S hodnoty jsou takřka přímo úměrné koncentraci naneseného solu, čehož by obecně bylo možné využít ke stanovení koncentrace solu na textilním substrátu.

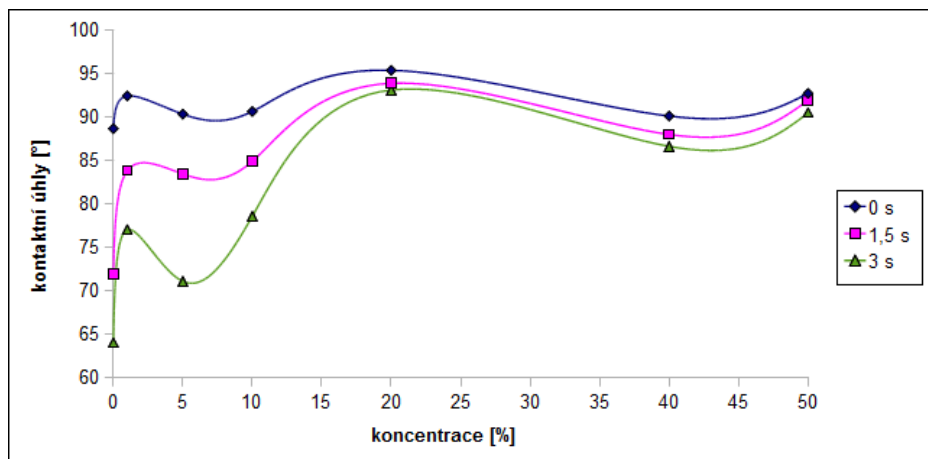
Na obrázku 4.26 je vidět koncentrační řada sol-gelu a její vybarvení barvivem Astrazon Rot FBL. Cílem tohoto experimentu bylo, ovlivní-li nanesená



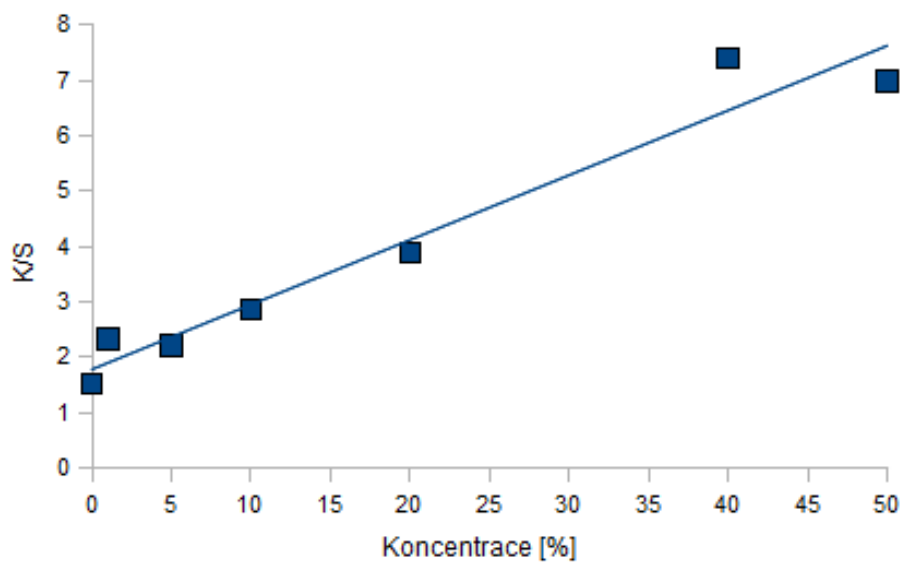
Obrázek 4.22: Sedící kapka vyhodnocená pomocí SEE Systemu, na obrázcích je kapka nanesená na neupravenou PA 6 tkaninu, na obrázku vlevo je kapka měřena ihned po nanesení kapky (0 s), na obrázku vpravo je kapka měřená po 3 s od nanesení na tkaninu.

Tabulka 4.3: Závislost kontaktního úhlu na koncentraci pro tři doby měření, v tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty měření s 95% intervalem spolehlivosti průměru.

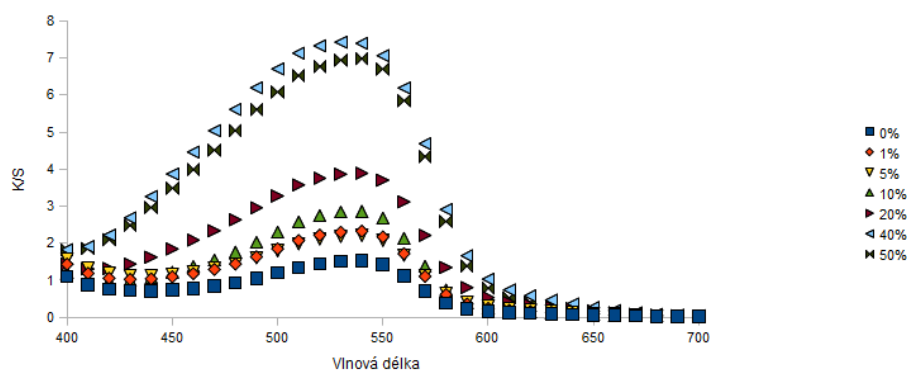
Koncentrace [%]	kontaktní úhel		
	0 s	1,5 s	3 s
0	88,69 ± 5,11	71,88 ± 5,13	63,99 ± 4,60
1	92,46 ± 4,67	83,83 ± 6,68	77,04 ± 5,89
5	90,36 ± 6,03	83,46 ± 7,68	71,09 ± 13,48
10	90,67 ± 3,27	84,92 ± 7,46	78,58 ± 9,98
20	95,41 ± 2,30	93,91 ± 2,55	93,14 ± 3,16
40	90,14 ± 2,64	88,01 ± 2,76	86,64 ± 3,39
50	92,75 ± 2,30	91,95 ± 2,86	90,5 ± 3,06



Obrázek 4.23: Závislost kontaktního úhlu na čase a koncentraci

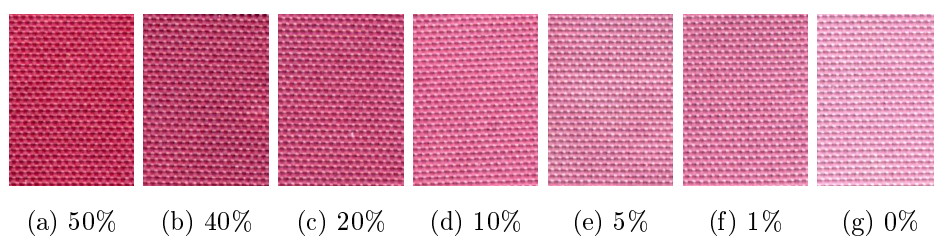


Obrázek 4.24: Závislost K/S hodnot na koncentraci.



Obrázek 4.25: Závislost K/S hodnot na vlnové délce.

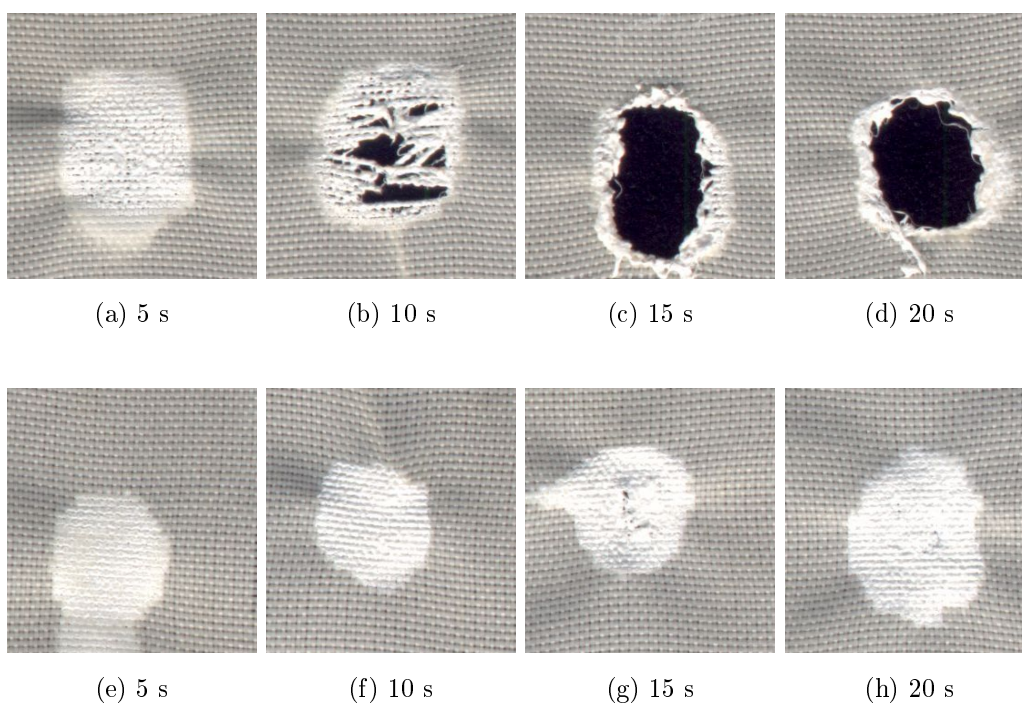
vrstva sorpci barviva do polyamidu. Při vlastním pokusu bylo prokázáno, že barvivo proniká do přize bez ohledu na sol. Kationické barvivo bylo intenzivně sorbováno vrstvou sol-gelu, což bylo prokázáno zvláštním pokusem, kdy byl sol dán na podložní sklíčko a došlo k jeho intenzivnímu barvení. Z výsledků experimentu vyplývá, že připravená vrstva sol-gelu je značně pórézní a umožňuje jak průnik barviva do hmoty, tak i průnik barviva vrstvou k povrchu vlákna.



Obrázek 4.26: PA tkanina s různými koncentracemi sol-gelu obarvená barvivem Astrazon Rot FBL.

4.7 Chemická odolnost PA tkaniny

Chemická odolnost polyamidu 6 byla testována 85% kyselinou mravenčí. Na obrázku 4.27 jsou fotografie neupravené tkaniny a tkaniny s aplikovaným 50% solem vytvořené po 5, 10, 15 a 20 sekundách působení kyseliny. Zatímco při nanesení kyseliny na neupravenou tkaninu došlo po 15 sekundách k úplné degradaci (textilie je už značně degradována po 10 sekundách), u upravené textilie byla zachována struktura textilie a nedocházelo k rozpadu (pro koncentrace vyšší než 10%). Dokonce ani po 1 minutě působení kyseliny nedošlo k výrazné degradaci tkaniny oproti stavu po 20 sekundách.



Obrázek 4.27: Chemická odolnost PA 6. Horní řádek je tkanina bez úpravy, spodní po úpravě 50% solem.

Kapitola 5

Závěr

V rámci diplomové práce bylo provedeno testování vlivu povrchových úprav metodou sol-gel na vlastnosti polyamidu 6. Konkrétně se jednalo o nanášení hybridních vrstev na bázi TEOS o koncentracích solu 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 % a 50 %. Pro srovnání byl testován i polyamid 6 bez nanesené vrstvy. Textilním substrátem v této diplomové práci byla tkanina z multifilů polyamidu 6.

Upravená textilie byla testována různými způsoby. Pomocí infračervené spektroskopie bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací solu se přímo úměrně zvětšuje absorpance odpovídající obsahu křemíku ve vzorku. Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie pak odhalily, že vyšší koncentrace solu způsobuje spojení vláken v kompaktní hmotu, což bylo nejvíc patrné od 20% koncentrace výše.

Měření kontaktního úhlu ukázalo, že materiály s vyšší koncentrací solu (při vytváření vrstvy) nejsou citlivé na dobu smáčení (kontaktní úhel se nemění v čase), oproti tomu materiály s nižší koncentrací ano.

Dále byla polyamidová tkanina podrobena testům mechanických vlastností. U nízkých koncentrací solu (do 20 %) došlo ke snížení tuhosti – zřejmě

změnou třecích vlastností. Vysoká koncentrace solu způsobila výrazný nárůst tuhosti textilie, což bylo pravděpodobně způsobeno vzájemným spojením vláken v přízi a celé tkanině.

Další zkoumanou mechanickou vlastností bylo testování oděru. Na snímcích ze SEM a pomocí sledování změn úbytku hmotnosti na přístroji Martindale bylo zjištěno, že nízké koncentrace solu vedou k vyšším ztrátám hmotnosti. Tyto výsledky lze vysvětlit tím, že vyšší koncentrace solu vlákna chrání do hloubky, zatímco u nižších koncentrací se projevuje zejména vyšší koeficient tření (drsnější povrch), což způsobuje nižší odolnost vůči oděru.

Měření prodyšnosti ukázalo, že u nanesené vrstvy o koncentraci solu vyšší než 5 % došlo k poklesu prodyšnosti textilie. Tento jev lze vysvětlit zalepením pórů jednotlivých nití a prostor mezi nitěmi. Právě těmito prostory, jež jsou pro polyamidové textilie charakteristické, proniká největší množství vzduchu. Prodyšnost tedy téměř nezávisí na použité koncentraci solu a je nižší než u neupravené textilie.

Při měření barevnosti bylo hlavním cílem, nakolik ovlivní nanesená vrstva sorpci barviva do polyamidu. Testy byly provedeny s několika barvivými s různou C.I. třídou. Největší citlivost vykazoval polyamid na kationické barvivo (Astrazon Rot FBL), které se výrazně sorbovalo do nanesené vrstvy. S rostoucí koncentrací bylo vybarvení sytější. Na základě samostatného pokusu, kde byla hybridní vrstva nanášena na skleněnou destičku, bylo prokázáno, že nanesená vrstva se zabarvuje kationickým barvivem.

Chemická odolnost polyamidové tkaniny s nanesenou vrstvou byla testována 85% kyselinou mravenčí. Z experimentů vyplynulo, že s rostoucí koncentrací roste chemická odolnost PA 6. Zatímco na neupravené textilií došlo už po 15 sekundách k úplné destrukci, upravená textilie (koncentrací vyšší než 10 %) odolávala kyselině lépe, neboť nedocházelo k jejímu rozpadu. Pro 50%

koncentraci vykazovala tkanina velice dobrou chemickou odolnost, k výrazné degradaci nedošlo ani po 1 minutě působení kyseliny.

Zvolený textilní substrát se v průběhu experimentů jevil jako ne zcela vhodný pro nanášení tenkých vrstev metodou sol-gel. Zvolený substrát měl velmi vysokou porozitu a přitom zaplnění nití (multifilů) bylo velmi vysoké. Materiál byl velmi odolný vůči oděru. Z experimentu vyplynulo, že vhodnější pro nanášení těchto hybridních vrstev by byl materiál s vyšší porozitou, kde by nedocházelo k tak intenzivnímu zalepování mezivlákněných prostor.

Úprava vláken pomocí hybridních vrstev je perspektivní pro speciální úpravy textilních materiálů. Metodou sol-gel lze ovlivňovat například smáčivost povrchů a jejich chemickou odolnost. Nanášení a fixace těchto hybridních vrstev by obecně mohla být spojena s operací fixace vláken, kde se využívají teploty, které se velmi blíží teplotám fixace hybridní vrstvy.

Literatura

- [1] Militký, J. Přednášky Textilní vlákna, speciální vlákna, 1st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2005.
- [2] Militký, J. Textilní vlákna, 1st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2002.
- [3] Kryštůfek, J.; Wiener, J. Barvení textilií I, 1st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2008.
- [4] Exnar, P. Metoda sol-gel, 1st ed.; Technická univerzita Liberec: Liberec, 2006. ISBN 80-7372-063-9.
- [5] Exnar, P. Technika, technologie 30, 2002. Metoda sol-gel a její použití v praxi. www.glassrevue.com (accessed March 04, 2011).
- [6] Phalippou, J. A low temperature process for the materials of the new millenium. Sol-gel. <http://www.solgel.com/-articles/June00/phalip/phalippou.htm> (accessed March 12, 2011).
- [7] Mingun, L.; TeoWook, K.; et al. Fabrication and applications of Metal-oxide Nanotubes. Low-dimensional Nanomaterials 2010.
- [8] FAQ, 2011. ZERO-LOFT. <http://zeroloft.com/> (accessed March 20, 2011).

- [9] Hafizah, N. Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties. Hindawi [Online] 2008. <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2009/962783/> (accessed Jan 19, 2011).
- [10] H. Schmidt; M. Mennig: Wet Coating Technologies for Glass. The sol-gel Gateway [Online] 2000. <http://www.solgel.com-/articles/Nov00/coating.htm> (accessed April 01, 2011).
- [11] Sol-gel Chemistry. www.solgel.com/educational/educframe.htm (accessed March 19, 2011).
- [12] Sol-gel chemistry and technology. Mauritz-Sol-Gel Research 2004. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html> (accessed March 13, 2011).
- [13] Švorčík, V.; Kolářová, K. Goniometrické stanovení povrchové smáčivosti materiálů – lab. úloha. www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n111043-l.pdf (accessed April 11, 2011).
- [14] Advex instruments. [www stránky firmy. http://www.advex-instruments.cz](http://www.advex-instruments.cz) (accessed April 09, 2011).
- [15] Mauritz, K.: Organic-Inorganic Monomers. <http://www.psrc.usm.edu-/mauritz/nano2.html> (accessed April 11, 2011)
- [16] Vysoká škola chemicko-technologická, Příprava tenkých vrstev, 3.2. 2004 <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm> (accessed April 11, 2011)
- [17] Haas, K.H.: Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 571-580

- [18] Haas, K.H.: Surface and Coatings Technology 111 (1999) 72-79
- [19] Bescher, E. a kol.: Materials and Engineering C6, 1998, s. 145.
- [20] Heyduková, E. Netradiční povrchové úpravy polymerů. Diplomová práce, Technická univerzita Liberec, 2005.
- [21] Mahltig, B.; Textor, T. Combination of silica sol and dyes on textiles. SpringerLink 2006. <http://www.springerlink.com/content/86802686ku222473/> (accessed April 10, 2011).
- [22] Wollina, U.; et al. Functional Textiles in Prevention of Chronic Wounds, Wound Healing and Tissue Engineering. 2003. <http://www.karger.com/gazette/67/Elsner/wollina.pdf> (accessed April 01, 2011).
- [23] Kovačič, V., Militký, J., Rubnerová, J.: Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním. <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem> (accessed April 12, 2011)
- [24] Kovačič, V.: Textilní zkušebnictví. Učební text. <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/TextilniZkusebnictvi.pdf> (accessed April 12, 2011)
- [25] ČSN 80 0858: Zkoušení tuhosti a pružnosti plošných textilií, Praha, Český normalizační institut 1974, 6 s.
- [26] Infračervená spektroskopie. <http://lms.vscht.cz> (accessed April 10, 2011)
- [27] Hes L., Sluka P.: Úvod do komfortu textilií, skripta TU Liberec 2005, ISBN 80-7083-926-0

- [28] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vydavatelství VŠCHT 2005, Praha. ISBN 80-7080-579-X.
- [29] NOVÁK J. a kol.: Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz. 1. vydání, VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3
- [30] Krásný, I.: Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů. [Diplomová práce.] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.